

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**OBTENCIÓN DE LOS ALCOHOLES DE ACEITE DE JOJOBA**  
**UTILIZANDO ÓXIDO DE CALCIO DERIVADO DE FUENTES**  
**NATURALES**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA**  
**QUÍMICA PRESENTADA POR**

**Marcos Sánchez Rodríguez**

**Bajo la dirección de los doctores**

**José Aracil Mira**  
**Mercedes Martínez Rodríguez**

**Madrid, 2015**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Ingeniería Química**



**OBTENCIÓN DE LOS ALCOHOLES DE ACEITE DE JOJOBA  
UTILIZANDO ÓXIDO DE CALCIO DERIVADO DE FUENTES  
NATURALES**

**MEMORIA**

**Que para optar al grado de Doctor en Ingeniería Química  
por la Universidad Complutense de Madrid presenta**

**Marcos Sánchez Rodríguez**

**2015**



JOSÉ ARACIL MIRA Y MERCEDES MARTÍNEZ RODRÍGUEZ,  
CATEDRÁTICOS DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA  
QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE LA  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

## INFORMAN

Que el trabajo de investigación titulado “**OBTENCIÓN DE LOS ALCOHOLES DE ACEITE DE JOJOBA UTILIZANDO ÓXIDO DE CALCIO DERIVADO DE FUENTES NATURALES**”, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro de los proyectos del Grupo de Investigación, Diseño, Optimación y Escalado de Procesos Integrados de la Universidad Complutense de Madrid y constituye la memoria que presenta D. Marcos Sánchez Rodríguez, para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid,

José Aracil Mira

Mercedes Martínez Rodríguez





*En primer lugar, me gustaría empezar expresando mi más sincera gratitud hacia mis directores de tesis, José Aracil y Mercedes Martínez que me dieron la oportunidad de trabajar en su laboratorio de investigación y que tanto me han ayudado y guiado en estos últimos años.*

*Y, por descontado; no me puedo olvidar de una persona que aunque no figure como director de tesis ha sido imprescindible para la elaboración de este trabajo, Jorge Marchetti. Fue un placer trabajar con él durante seis meses en la Norwegian University of Life Sciences, donde me demostró que aparte de ser un excelente investigador es una gran persona. Durante esos seis meses en Noruega también tuve la suerte de conocer a Mangesh, del cual puedo decir que se ha convertido en un amigo.*

*Un apartado aparte merece mi compañera “noruega” Marta Serrano con la cual he vivido una maravillosa experiencia tanto desde un punto de vista personal como profesional. Quiero que sepas que has tenido mucha culpa de este éxito con tu apoyo constante y tu inestimable ayuda.*

*Me gustaría hacer una mención especial a todos los miembros que han pasado por el grupo de investigación que de una u otra forma me han ayudado durante todo este tiempo. En especial quiero agradecer la ayuda, el apoyo y las palabras de aliento de Elisa, Rubén, Dani, Nouredin y Abderrahim. Y, por supuesto, no me puedo olvidar de Federico, Andrea, Carlos, José Francisco, Sergio, Almudena, Marcos y María Ángeles que hicieron que el ir a trabajar fuera un placer.*

*Tengo una definición de persona extraordinaria y es aquella que te hace sentir bien siempre que estás con ella. Y más allá de lo extraordinario están Antonio, Félix, John y Erik de los que me llevo una verdadera amistad.*

*También me gustaría agradecer a la gente del departamento y de la Facultad que me ha apoyado durante todos estos años y en especial a José, Fernando, David y Luis Carlos que siempre han estado allí cuando lo he necesitado.*

*En el terreno personal, quiero agradecer el apoyo incondicional de Laura, de mis padres y de mi hermano, que han sido, son y serán claves en todos mis éxitos profesionales y personales. No podéis haceros una idea de lo importante que habéis sido para mí durante estos años. Y, por supuesto; a mis amigos y compañeros de carrera; en especial a Juanra, Ángel Juan, Álvaro, Antonio y Ortega.*

*A todos vosotros...*

*¡¡MUCHAS GRACIAS!!*



## SUMMARY

Nowadays, most part of research is focused on the production of high added-value products from renewable raw materials. This way, the conventional process can be substituted for an alternative system which is more convenient from an economical and environmental point of view. In addition, biofuels suppose a favorable possibility in the reduction of the global oil consumption. In this manuscript, these two concepts have been combined in the design of a jojoba oil biorefinery using CaO derived from the calcination of mussel shells where long-chain monounsaturated alcohols are obtained as a main product and biodiesel is obtained as a by co-product. These long-chain monounsaturated alcohols are products with a high added-value products since they have pharmaceutical applications for the treatment of enveloped viruses such as the flu, Hepatitis C or AIDS.

Initially, the study was based on the comparative analysis from different catalytic paths in a conventional oil methanolysis (soybean oil) and an alternative oil methanolysis (jojoba oil). The composition of the jojoba oil is totally different from the soybean oil because it is not formed by triglycerides but by long-chain esters. Therefore, there is no glycerol production in the methanolysis of jojoba oil but fatty acid methyl esters together with unreacted jojoba oil. Due to the fact that glycerol is not produced when jojoba oil is transesterified, the decantation step is removed in the process and therefore most of the homogeneous catalyst remains in the reactor. The studied catalytic ways have been:

- Homogeneous transesterification using potassium methoxide
- Heterogeneous transesterification using different alkaline and alkaline earth metals with  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  as support.
- Heterogeneous transesterification using CaO derived from the calcination of mussel shells (*Mytilus Galloprovincialis*)

These three different catalytic paths to perform methanolysis were studied in the proposed oils with the following conclusions:

- Potassium methoxide was the most active catalyst among all the catalysts tested for both oils.
- The most active heterogeneous catalyst among all the solids studied in the transesterification of both oils was K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with 10% metal content.
- The purification of the product obtained from the methanolysis of soybean oil using a homogeneous catalyst entails an affordable washing agent amount for industrial purposes. However, the purification of the product obtained in the jojoba oil methanolysis using the same catalyst would require a larger amount of acid washing agent. Therefore, the overall process would not be profitable from an economical and environmental point of view on an industrial scale.
- The heterogeneous catalyst K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a 10% of metal content loses almost a 30% of its activity in the first and second cycles because of a leaching process which makes the catalyst uninteresting for industrial purposes.
- The CaO derived from the calcination of mussel shells has a lower activity compared to the other catalysts studied. However, this catalyst is really interesting in the methanolysis of the jojoba oil because it reduces the tedious steps in the purification process and therefore makes the overall process much more profitable. In addition, this catalyst does not suffer leaching and it could be recycled. Also, this catalyst is totally renewable and derived from waste.

From this study, it was determined that the most interesting catalyst for conducting the methanolysis of soybean oil is potassium methoxide due to the fact that the reaction is completed in 30 min and the purification process has no associated prohibitive costs. However, the methanolysis of jojoba oil using potassium methoxide as a catalyst is much less interesting because the reaction takes 6 hours and the purification process requires many tedious steps which make the process completely unaffordable. Therefore, the most interesting catalytic way among the different systems tested to perform the methanolysis of jojoba oil is CaO derived from the calcination of mussel shells.

Once the best catalytic system to perform the studied reaction was determined, the next step was the study for the separation of the long-chain unsaturated alcohols from the transesterified mixture. The goal in this step is to obtain two different streams:

1. High value added long-chain unsaturated alcohols (as pure as possible)
2. Fatty acid methyl esters together with the unreacted jojoba oil which can be used as biofuel.

The chosen operation was the crystallization using organic solvents in its pure form and in mixtures in different proportions. The crystallization study came to the conclusion that the mixture which provides the best performance to carry out the separation process is hexane:diethyl ether in a 3:1 mass ratio.

Next, a 5000 ton/year jojoba oil biorefinery was designed in order to study the production of long-chain unsaturated alcohols on an industrial scale. The softwares employed for the biorefinery design were Aspen Plus and Super Pro Designer. The designed biorefinery consists of one transesterification reactor, five flash distillations, two mixed- tank crystallizers, three mixers and one distillation column. The co-product obtained in the biorefinery was analyzed according to the UNE EN 14214 standard in order to find out if this byproduct fulfilled the minimum requirements. This by-product is basically formed by fatty acid methyl esters and unreacted oil. Due to the fact that a small part of the jojoba oil does not react in the methanolysis many of the properties do not fulfill the standard and therefore the best solution is to make the most of it through a power generator.

The mass balance determined that on one hand, the final long-chain unsaturated alcohols mass flow is approximately 2300 ton/year and on the other hand the byproduct, the final mass flow is approximately 2700 ton/year which can be used to generate energy.

Finally, the commercial software Super Pro Designer was used to perform the economic assessment of the biorefinery. The cost of the equipment, the raw materials, and the products were set using data from literature and the most important technical and

economic aspects of the process were studied. The parameters employed in order to perform the economic analysis were the payback time and the internal rate of return (IRR); net present value (NPV) was discarded because it presents the same tendencies as the IRR. The IRR is the key variable used to foresee if a process is profitable or not, and payback time indicates the time needed to recover the investment.

Apart from the variables which influence the technical aspects of the process, such as reaction temperature, methanol:jojoba oil ratio, crystallization temperature, catalyst percent and many others, there are also many economic variables to consider because they can mark the profitability of the overall process.

The influence of the following variables on the cost of the process was studied separately:

- Price of jojobyl alcohols
- Price of jojoba oil
- Cost of management and treatment of diethylether:hexane stream
- Price of methanol
- Product failure
- Tax
- Advertisement and selling expenses
- Royalties

It was found that the variables which have the highest impact on the process are the jojobyl alcohols and the jojoba oil prices. On the other hand, the variable which has the lowest impact on the economy of the biorefinery is the price of methanol because 85% of the initial methanol is recycled at the beginning of the process. The rest of the variables studied can mark the profitability of the process between the limits proposed.

To sum up, this thesis favors the economic and environmental improvement of the production of long-chain monounsaturated alcohols in three different ways:

1°.- Through the use of a heterogeneous catalyst derived from a renewable source, such as mussel shells, in the jojoba oil methanolysis which entails a reduction in the associated costs of the purification step.

2°.- Through a jojoba oil methanolysis optimization process using the aforementioned catalyst and the crystallization process in order to obtain long-chain unsaturated alcohols as main product and fatty acid methyl esters and unreacted oil as co-product. The reaction optimization was carried out by the study of the methanolysis kinetics and the crystallization optimization was conducted by the study of the performance of this separation process using pure organic solvents and mixtures in different mass ratios.

3°.-Through a jojoba oil biorefinery simulation in an industrial scale which incorporates the use of a renewable catalyst and the methanolysis and crystallization optimizations. Also, the biorefinery simulation permitted to assess the profitability of the process in very different scenarios considering the most influential variables on the biorefinery

The obtained results show that:

1°.- The use of a totally renewable catalyst can be employed in the jojoba oil methanolysis obtaining high yields and greatly reducing the costs in the purification step regarding the conventional process using a homogeneous catalyst.

2°.- The viability of the jojoba oil biorefinery depends on many factors such as the jojoba oil price and the jojobyl alcohols price. However, it has been shown that the biorefinery is profitable in many different scenarios taking into account that the price of a pure long-chain monounsaturated alcohol can reach 40 €/g because of their confirmed pharmacological properties.





## RESUMEN

Actualmente, una gran parte de la investigación está relacionada con la generación de productos con un alto valor añadido a partir de materias primas renovables que sean rentables económicamente y que no dañen al medio ambiente. Por otra parte, los biocombustibles se presentan como una fuente de energía que puede sustituir en gran medida a los combustibles fósiles. En esta tesis, se han aunado estos dos conceptos para la concepción de una biorefinería a partir de aceite de jojoba usando óxido de calcio, derivado de fuentes naturales, de la calcinación de conchas de bivalvos para la producción de alcoholes monoinsaturados de cadena larga como producto principal y biodiesel como subproducto. Estos alcoholes monoinsaturados tienen un alto valor añadido en el mercado ya que tienen aplicaciones farmacológicas debido a que actúan de forma satisfactoria contra los virus de envuelta como la gripe, la Hepatitis C o el SIDA.

Inicialmente, el estudio se basó en la comparativa de las distintas vías catalíticas para la metanolisis de un aceite convencional, como el aceite de soja, y de un aceite alternativo, que en este caso fue el aceite de jojoba. En el caso del aceite de Jojoba destaca su composición química totalmente diferente a los aceites convencionales, debido a que en vez de estar formado por triglicéridos, su composición se basa en ésteres de cadena larga. Por lo tanto, la metanolisis del aceite de Jojoba no genera glicerina como subproducto sino que en este caso el subproducto generado son los metilésteres de ácidos grasos junto con el aceite no reaccionado. Debido a que no se produce glicerina, la etapa de decantación se elimina del proceso convencional y por lo tanto, no se arrastra gran parte del catalizador homogéneo en dicho proceso de decantación. Las vías catalíticas estudiadas fueron:

- Transesterificación catalítica homogénea utilizando metóxido potásico
- Transesterificación catalítica heterogénea utilizando distintos metales alcalinos y alcalino térreos soportados en  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Transesterificación catalítica heterogénea utilizando CaO derivado de la calcinación de conchas de mejillón gallego *Mytilus Galloprovincialis*

Estas tres vías catalíticas se compararon en la metanolisis de los dos aceites mencionados anteriormente y se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- El metóxido potásico es el catalizador más activo entre todos los estudiados en la metanolisis de ambos aceites.
- El catalizador con más actividad catalítica entre los catalizadores heterogéneos soportados en  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  fue el K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 10% de contenido en metal.
- La purificación del producto obtenido de la metanolisis del aceite de soja utilizando metóxido potásico como catalizador conlleva una cantidad de agente de lavado que es rentable desde un punto de vista industrial. Por el contrario, la purificación del producto obtenido a partir de la metanolisis de aceite de jojoba utilizando el mismo catalizador básico conlleva una pérdida de rendimiento debido a la cantidad ingente de agente de lavado que es mucho más difícil de tratar desde un punto de vista tanto económico como medioambiental. Por lo tanto, el proceso desde un punto de vista industrial no es rentable debido a las etapas de purificación asociadas.
- El catalizador soportado K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 10% de contenido en metal pierde casi un 30% de actividad en su primera y segunda reutilización debido a proceso de leaching del metal perdiendo totalmente su interés desde un punto de vista industrial.
- El CaO derivado de la calcinación de la concha de mejillón gallego tiene una actividad inferior en comparación con el resto de los catalizadores estudiados, pero es muy interesante en el caso de la metanolisis del aceite de jojoba debido a que abarata ostensiblemente los gastos asociados a la purificación del producto de reacción y además de que es un catalizador totalmente renovable y derivado de un desecho.

A partir de estas conclusiones se determinó que para el caso de la metanolisis del aceite de soja el catalizador más interesante entre los estudiados desde un punto de vista industrial es el metóxido potásico debido a que la reacción se completa en 30 min y con un proceso de purificación que no tiene asociado costes prohibitivos. Por otra parte, para el caso de la metanolisis del aceite de jojoba el uso de metóxido potásico pierde su atractivo debido a que la metanolisis se completa en 6 horas con el posterior proceso de purificación que conlleva la pérdida de rentabilidad del proceso global. Por lo tanto, la

vía catalítica para la metanolisis del aceite de jojoba más interesante desde un punto de vista económico y medioambiental es el CaO derivado de la calcinación de concha de mejillón gallego.

Una vez que se ha escogido esta vía catalítica para llevar a cabo la reacción, el siguiente paso es el estudio de separación de los alcoholes monoinsaturados de cadena larga que constituyen el producto con alto valor añadido, de los metilésteres y del aceite de jojoba que no ha reaccionado en la metanolisis. La técnica de separación escogida fue la cristalización utilizando distintas mezclas de disolventes. Este estudio de cristalización concluyó en que la mezcla de disolventes que tiene el mejor rendimiento es la de hexano:dietiléter en proporción másica de 3:1.

A continuación, se proyectó una biorefinería a partir de 5000 t/año de aceite de jojoba para la producción de alcoholes monoinsaturados de cadena larga. La biorefinería proyectada consta de un reactor de transesterificación, cinco equipos de destilación flash, dos cristalizadores tipo tanque, tres mezcladores y una columna de rectificación. Se ha demostrado que el subproducto de la biorefinería, que es mayoritariamente biodiesel y aceite no reaccionado, no cumple con las especificaciones marcadas por la normativa europea UNE EN 14214 para su comercialización y por lo tanto, debería ser aprovechado en la propia planta mediante un generador de energía. A partir del balance de materia se conoce que el flujo másico final de alcoholes monoinsaturados es de aproximadamente 2300 t/año, mientras que de subproducto que sirve como biocombustible para la propia planta es de aproximadamente 2700 t/año

Por último, se llevó a cabo una evaluación económica de la biorefinería proyectada a partir de distintos análisis de sensibilidad en el que se analizaban la variación de la tasa interna de retorno (TIR) y del período de recuperación de la inversión (PRI) con respecto a las variables más influyentes sobre el proceso. Las variables económicas estudiadas fueron:

- Precio de los alcoholes monoinsaturados
- Precio del aceite de Jojoba
- Coste del tratamiento de la corriente residuo dietiléter:hexano
- Precio del metanol

- Porcentaje de error en la producción
- Impuestos
- Costes de publicidad y ventas
- Derechos de patente de la propiedad intelectual

Las variables que tuvieron el mayor impacto en la rentabilidad del proceso fueron el precio de los alcoholes monoinsaturados y el precio del aceite de Jojoba debido a que pequeños cambios en estas variables tenían un impacto muy significativo sobre la rentabilidad de la biorefinería. Por otra parte, el precio del metanol fue la variable que tuvo menos impacto en la economía del proceso debido a que aproximadamente se recircula un 85% del metanol que se introduce en el reactor de transesterificación.

En conclusión, esta tesis favorece la mejora económica y medioambiental del proceso de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga de tres maneras diferentes:

1º.- Mediante la utilización de un catalizador heterogéneo en la metanolisis de aceite de jojoba derivado de la calcinación de un producto renovable como son las conchas de mejillón gallego que contribuye a la mejora técnica y económica de la purificación de la jojoba transesterificada.

2º.- Mediante la optimización de la metanolisis del aceite de jojoba con el citado catalizador y del proceso de cristalización de la jojoba transesterificada para producir los alcoholes monoinsaturados de cadena larga como producto principal y un biocombustible como subproducto. La optimización de la reacción se llevó a cabo mediante la obtención de la ecuación cinética mientras que en el caso de la cristalización se realizaron experimentos con distintos disolventes puros y sus mezclas, en diferentes proporciones.

3º.-Mediante la simulación de un proceso industrial que integra la utilización del catalizador heterogéneo renovable con la optimización de la metanolisis y del proceso de cristalización. Además de la simulación del proceso se evaluó la posible rentabilidad

del mismo suponiendo distintos escenarios en función de las variables más influyentes en la biorefinería proyectada.

Los resultados obtenidos demuestran:

1º.- Que el empleo de un catalizador totalmente renovable derivado de un residuo puede ser empleado en la transesterificación de aceite de Jojoba consiguiendo rendimientos elevados y permitiendo la eliminación de muchas de las etapas de purificación necesarias cuando el catalizador utilizado es homogéneo.

2º.- Que la viabilidad del proceso de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga en la biorefinería proyectada depende de diversos factores entre los que destacan sobre todo el precio de venta de la mezcla de alcoholes y del precio del aceite de Jojoba. Sin embargo, se ha demostrado que el proceso puede ser totalmente viable en un amplio espectro de escenarios supuestos, teniendo en cuenta el alto valor actual en el mercado de los alcoholes monoinsaturados puros ( $\approx 40$  €/g) debido a sus contrastadas propiedades farmacológicas.



## RELACIÓN DE PUBLICACIONES

Esta tesis doctoral (2012-2015) ha dado lugar a una serie de 5 publicaciones enumeradas a continuación.

- I. **M.Sánchez**, M. Navas, J.Ruggera, M. Casella, J.Arakil, M. Martínez: Biodiesel production optimization using  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . **Energy**, **2014**, 73, 661-669.
- II. **M.Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J.Arakil, M. Martínez: Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst. **Chemical Engineering Journal**. **2015**, 262, 460-647.
- III. **M.Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J.Arakil, M. Martínez: Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I: Simulation of the process. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. **2014** DOI: 10.1002/bbb.1522
- IV. **M.Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J.Arakil, M. Martínez: Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part II: Feasibility study and economical assessment **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. **2014**, DOI: 10.1002/bbb.1521
- V. N. El Boulifi, **M. Sánchez**, M.Martínez, J. Arakil Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts. **Industrial Crops and Products**, **2015**, 69, 244-250.



## OTRAS PUBLICACIONES

### Artículos

- M. Sánchez, J. Aracil, M. Martínez. Current Status and Prospects of Biodiesel Production from Brassica Species. **IRECHE** **2013**, 5 (5), 342-450
- M.Serrano, R.Oliveros, M.Sánchez, A. Morachini, M. Martínez, J.Aracil: Influence of blending Vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold Properties. **Energy**, **2014**, 65, 109-115
- M.Sánchez, F. Bergamin, E. Peña, M. Martínez, J.Aracil Alternative Biofuels for aviation from Jatropha Oil: Comparative fuel properties and optimization study. **Fuel**, **2015**, 143 (1), 183-185.

### Patentes

- **Patente Española P2013002617**, 15/03/2013. Titular: Complutense University of Madrid. Inventors: J. Aracil, M. Martínez, N. El-Boulifi, M. Sanchez, M.Serrano. “*Proceso integrado de obtención de alcoholes monosaturados y biodiesel o biodisolvente a partir de aceite de Jojoba*”.
- **Patente Española ES 2458265B2**, 30/04/2014. Titular: Universidad Complutense de Madrid. Autores: J. Aracil, M. Martínez, N. El- Boulifi, M. Sanchez, M. Serrano. “*Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para uso como combustible*”

### Capítulos de libro

- J. Aracil, M. Martínez, M. Arriaga, A. Bouaid, R. Oliveros, M. Serrano, M. Sánchez, N. El-Boulifi, E. Peña. “**Pilot Plant of Biodiesel production using UFO (Used Frying Oil) as raw material**” en *Biodiesel: Blends, Properties and Applications*, J. M Marchetti, Z. Fang. Nova Science Publishers, 2011. ISBN: 978-1-61324-660-3.
- Elisa Peña, Marta Serrano, Marcos Sánchez, Mercedes Martínez y José Aracil. Capítulo 6. **Procesos químicos: transesterificación y producción de biodiesel. Conversión Energética de Biomasa: Análisis de Tecnolog**

# INDICE

1.	Introducción .....	1
1.1	Aceite de Jojoba.....	1
1.1.1	Definición y proceso de obtención .....	1
1.1.2	Características y composición .....	3
1.1.3	Aplicaciones del aceite de Jojoba.....	5
1.2	Biodiesel .....	6
1.2.1	Definición, propiedades y usos del biodiesel .....	6
1.2.2	Propiedades físicas y químicas .....	8
1.2.3	Información toxicológica.....	9
1.2.4	Almacenamiento y manipulación .....	10
1.2.5	Aplicaciones del biodiesel .....	10
1.2.6	Legislación .....	12
1.3	Métodos de obtención de biodiesel.....	16
1.3.1	Métodos generales de obtención de ésteres .....	16
1.3.2	Tecnologías para la producción de biodiesel.....	23
1.4	Transesterificación catalítica heterogénea .....	30
2.	Objetivos y Plan de Trabajo .....	43
3.	Procedimiento experimental.....	46
3.1	Metanolisis de Aceites Vegetales .....	46
3.1.1	Instalación experimental.....	46
3.1.2	Condiciones de operación.....	48
3.2	Cristalización de alcoholes de Jojoba .....	50
3.3	Materiales empleados .....	51
3.3.1	Aceites vegetales .....	51
3.3.2	Alcoholes .....	53
3.3.3	Sistemas catalíticos.....	54
3.3.4	Productos químicos auxiliares .....	60
3.4	Descripción de los métodos analíticos empleados.....	60
3.4.1	Cromatografía de gases (GC) .....	60
3.4.2	Análisis Convencionales del biodiesel .....	76
3.4.3	Método BET .....	90

3.4.4	Difracción de rayos X.....	91
3.4.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	92
3.4.6	Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) .....	93
4.	Resultados .....	96
4.1	Elección de los catalizadores para la transesterificación de aceite de Soja .....	96
4.2	Optimización de la transesterificación del aceite de Soja usando el catalizador K- $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	99
4.3	Elección de los catalizadores para la transesterificación de aceite de Jojoba .....	104
4.4	Optimización del proceso de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga .....	107
4.4.1	Cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba a partir de la concha calcinada de mejillón.....	107
4.4.2	Estudio de cristalización de la Jojoba transesterificada.....	126
4.5	Transesterificación de aceite de jojoba con distintos alcoholes de cadena corta. ....	129
4.5.1	Propiedades de los alquilésteres derivados de la transesterificación de aceite de jojoba con distintos alcoholes de cadena corta. ....	130
5.	Biorefinería de Aceite de Jojoba para la obtención de alcoholes moninsaturados de cadena larga.....	135
5.1	Simulación del Proceso.....	135
5.1.1	Etapas de transesterificación .....	136
5.1.2	Primera etapa de cristalización .....	142
5.1.3	Segunda etapa de cristalización.....	144
5.1.4	Etapas de purificación de los disolventes utilizados en la cristalización . ....	146
5.1.5	Balance de materia y de energía .....	147
5.2	Evaluación económica .....	147
5.2.1	Cambios en el precio de los alcoholes monoinsaturados .....	152
5.2.2	Cambios en el precio del aceite de Jojoba.....	153
5.2.4	Cambios en el precio del metanol.....	155
5.2.5	Cambios en el porcentaje de error en la producción .....	156
5.2.6	Cambios en los impuestos .....	157
5.2.7	Cambios en gastos en ventas y publicidad .....	158
5.2.8	Cambios en los derechos de autor .....	159

5.2.9	Corriente de biodiesel y aceite de Jojoba no reaccionado .....	160
6	Conclusions .....	163
7	Recommendations .....	165
ANEXO	.....	166

## INDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.1</b> Especificaciones del biodiesel según la Norma UNE EN 14214.....	9
<b>Tabla 1.2</b> Ventajas e Inconvenientes de los distintos sistemas catalíticos.....	23
<b>Tabla 1.3.</b> Procesos comerciales de producción de biodiesel.....	24
<b>Tabla 3.1</b> Composición y propiedades del aceite de Jojoba.....	52
<b>Tabla 3.2</b> Composición y propiedades del aceite de Soja.....	52
<b>Tabla 3.3</b> Certificado de análisis del metanol.....	54
<b>Tabla 3.4</b> Propiedades de los catalizadores heterogéneos basados en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	55
<b>Tabla 3.5</b> Método BET y resultados ICP.....	58
<b>Tabla 3.6</b> Características de la columna cromatográfica.....	61
<b>Tabla 3.7</b> Condiciones de operación.....	61
<b>Tabla 3.8</b> Programa de temperatura de operación.....	62
<b>Tabla 3.9</b> Identificación de la mezcla de triglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado.....	64
<b>Tabla 3.10</b> Identificación de la mezcla de diglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado.....	65
<b>Tabla 3.11</b> Identificación de la mezcla de monoglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado.....	66
<b>Tabla 3.12:</b> Identificación de la mezcla de ésteres metílicos en el programa de temperaturas seleccionado.....	67
<b>Tabla 3.13</b> Identificación de la mezcla de aceite de jojoba en el programa de temperaturas seleccionado.....	68
<b>Tabla 3.14</b> Identificación de la mezcla de alcoholes de jojoba en el programa de temperaturas seleccionado.....	69
<b>Tabla 3.15</b> Tiempos de retención y compuestos: metanolisis de aceite de jojoba.....	74
<b>Tabla 3.16</b> Tiempos de retención y compuestos: metanolisis de aceite de soja.....	76
<b>Tabla 3.17</b> Valor esperado de humedad vs peso de muestra.....	79
<b>Tabla 3.18</b> Fuerza de álcali vs porcentaje de ácidos grasos.....	80
<b>Tabla 3.19</b> Valor esperado de índice de yodo vs peso de muestra.....	82
<b>Tabla 4.1</b> Niveles de los factores del diseño propuesto.....	99
<b>Tabla 4.2:</b> Matriz de experimentos y resultados.....	100
<b>Tabla 4.3:</b> Diseño 2 <sup>3</sup> y resultados estadísticos.....	101
<b>Tabla 4.4</b> Experimentos realizados para determinar la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba.....	112
<b>Tabla 4.5</b> Modelos cinéticos inicialmente planteados.....	115
<b>Tabla 4.6</b> Rendimiento de la cristalización de la Jojoba transesterificada con diferentes sistemas de disolventes.....	128
<b>Tabla 4.7</b> Propiedades de alquilésteres.....	131
<b>Tabla 5.1</b> Datos de diseño del reactor R-110.....	138
<b>Tabla 5.2</b> Datos de diseño del agitador del reactor R-110.....	139
<b>Tabla 5.3</b> Transmisión de calor en reactor R-110.....	141

<b>Tabla 5.4</b>	Precios de materias primas y productos de la biorefinería.....	148
<b>Tabla 5.5</b>	Constantes características del método de los módulos.....	149
<b>Tabla 5.6</b>	Precio de los principales equipos asociados a la biorefinería.....	149
<b>Tabla 5.7</b>	Aspectos preliminares técnicos y económicos.....	150
<b>Tabla 5.8</b>	Variables económicas estudiadas y sus límites.....	151
<b>Tabla 5.9</b>	Propiedades de los compuestos puestos en juego en la biorefinería.....	161

## INDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Estructura química del aceite de Jojoba.....	4
<b>Figura 1.2</b> Alcoholes monoinsaturados de Jojoba.....	4
<b>Figura 1.3</b> Metilésteres de ácidos grasos libres.....	4
<b>Figura 1.4</b> Reacción de transesterificación.....	18
<b>Figura 1.5.</b> Reacción de neutralización .....	19
<b>Figura 1.6</b> Reacción de saponificación.....	19
<b>Figura 1.7</b> Proceso UCM-IDAE. ....	26
<b>Figura 1.8</b> Proceso Axens.....	27
<b>Figura 1.9</b> Clasificación de los catalizadores .....	31
<b>Figura 1.10</b> Mecanismo de transesterificación usando catalizadores básicos heterogéneos .....	32
<b>Figura 1.11</b> Mecanismo de transesterificación usando catalizadores ácidos heterogéneos .....	35
<b>Figura 3.1</b> Esquema del proceso de transesterificación.....	47
<b>Figura 3.2</b> Reactor tanque agitado de dos litros de capacidad .....	48
<b>Figura 3.3</b> Difractograma del catalizador antes de su uso.....	57
<b>Figura 3.4</b> Imagen MET del catalizador antes de su uso.....	57
<b>Figura 3.5</b> Isoterma de adsorción del catalizador antes de su uso.....	57
<b>Figura 3.6</b> Difractogramas de las muestras de catalizador.....	59
<b>Figura 3.7</b> Imagen MET del catalizador después de su uso.....	59
<b>Figura 3.8</b> Cromatograma de la mezcla estándar de triglicérido.....	64
<b>Figura 3.9</b> Cromatograma de la mezcla estándar de diglicéridos.....	65
<b>Figura 3.10</b> Cromatograma de la mezcla estándar de monoglicéridos.....	66
<b>Figura 3.11</b> Cromatograma de la mezcla estándar de ésteres metílicos.....	67
<b>Figura 3.12</b> Cromatograma de la mezcla estándar de aceite de jojoba.....	68
<b>Figura 3.13</b> Cromatograma de la mezcla estándar de alcoholes de jojoba.....	69
<b>Figura 3.14</b> Calibrado de Oleato de metilo.....	70
<b>Figura 3.15</b> Calibrado de Alcoholes monoinsaturados.....	70
<b>Figura 3.16</b> Calibrado de Aceite de Jojoba.....	71
<b>Figura 3.17</b> Calibrado de monoleína.....	72
<b>Figura 3.18</b> Calibrado de dioleína.....	72
<b>Figura 3.19</b> Calibrado de Trioleína.....	72
<b>Figura 3.20</b> Cromatograma típico del producto de la metanolisis del aceite de jojoba..	73
<b>Figura 3.21</b> Cromatograma típico del producto de la metanolisis del aceite de soja....	75
<b>Figura 3.22</b> Titrino 702-S/M.....	77
<b>Figura 3.23</b> Viscosímetro de Cannon Fenske.....	83
<b>Figura 3.24</b> Dispositivo Rancimat.....	86
<b>Figura 3.25</b> Esquema RANCIMAT.....	86
<b>Figura 3.26</b> Dispositivo CPP 97-2 de ISL.....	87
<b>Figura 3.27</b> Equipo IROX DIESEL .....	89
<b>Figura 3.28</b> Equipo Petrotest PMA 4.....	90

<b>Figura 3.29</b> Esquema de un TEM.....	92
<b>Figura 4.1</b> Evaluación del mejor catalizador en base $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	97
<b>Figura 4.2</b> Comparación de sistemas catalíticos empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soja.....	98
<b>Figura 4.3</b> Datos experimentales vs datos predichos.....	101
<b>Figura 4.4</b> Superficie de respuesta. Rendimiento en metilésteres vs ratio metanol:aceite y porcentaje de catalizador.....	102
<b>Figura 4.5:</b> Diagrama de contorno. Rendimiento en metilésteres vs ratio metanol:aceite y porcentaje de catalizador.....	103
<b>Figura 4.6:</b> Comparación de sistemas catalíticos en la reacción de transesterificación de aceite de Jojoba.....	105
<b>Figura 4.7</b> Estudio de difusión externa.....	108
<b>Figura 4.8</b> Estudio de difusión interna.....	109
<b>Figura 4.9</b> Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación.....	110
<b>Figura 4.10</b> Comparación de CaO comercial y la concha de mejillón calcinada.....	111
<b>Figura 4.11</b> Estudio de la influencia del tiempo sobre la actividad catalítica .....	111
<b>Figura 4.12</b> Ajuste del modelo 3.1 en el Experimento 2 .....	121
<b>Figura 4.13</b> Ajuste del modelo 3.1 en el Experimento 16 .....	122
<b>Figura 4.14</b> Ajuste del modelo sigmoidal a diferentes temperaturas .....	125
<b>Figura 4.15</b> Ajuste del modelo sigmoidal a diferentes ratios metanol:aceite .....	125
<b>Figura 4.16</b> Cristalizador tipo tanque agitado con serpentín.....	129
<b>Figura 4.17</b> Comparación de la reacción de transesterificación de aceite Jojoba catalizado con metóxido potásico (1,5%) usando distintos alcoholes de cadena corta.....	130
<b>Figura 5.1</b> Relación entre el precio y el volumen de los tanques agitados.....	148
<b>Figura 5.2</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del producto principal.....	153
<b>Figura 5.3</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del aceite de Jojoba.....	154
<b>Figura 5.4</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al precio de gestión de la corriente de dietiléter:hexano.....	155
<b>Figura 5.5</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del metanol.....	156
<b>Figura 5.6</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al error en la producción.....	157
<b>Figura 5.7</b> Variación del PRI y del TIR con respecto al porcentaje de impuestos.....	158
<b>Figura 5.8</b> Variación del Payback time y del IRR con respecto en gastos en ventas y publicidad.....	159
<b>Figura 5.9:</b> Variación del PRI y del TIR con respecto a los derechos de autor.....	160





# **1. Introducción**

El siguiente apartado de introducción se centra en primer lugar en el aceite de Jojoba ya que es la materia prima principal de la presente tesis. A continuación, se detallan los aspectos generales, los métodos de obtención y las vías de producción a escala industrial más importantes de biodiesel. Por último, debido a que los resultados más significativos de esta tesis han sido obtenidos a partir de catalizadores heterogéneos se han detallado los avances más significativos que se han llevado a cabo hasta el momento en la transesterificación heterogénea.

## **1.1 Aceite de Jojoba**

### **1.1.1 Definición y proceso de obtención**

La Jojoba (*Simmondsia Chinese Schneider*) es una planta que crece en medio de un clima desértico en terrenos semiáridos de Méjico (Desierto de Sonora), EE.UU, Israel, sur de África y Australia, y es uno de los aceites que mayor interés han despertado en los últimos años.

Debido principalmente a sus características químicas, el aceite de Jojoba es muy cotizado en la industria química y farmacéutica y puede reemplazar a otro tipo de materias primas de origen animal como pueden ser el esperma de ballena o el aceite de cachalote. Dentro de esas características peculiares cabe destacar una composición uniforme con una cantidad menor de impurezas, su capacidad de mantenerse en estado líquido después de haber sido sulfatado y que además puede ampliarse su campo de utilización por medio de una hidrogenación (García, 1995). Por otro lado, el principal inconveniente del aceite de Jojoba reside en su precio debido al ciclo de reproducción de la planta que es de un mínimo de cinco años.

El método convencional para la obtención de aceite de Jojoba es el prensado hidráulico que permite la separación del aceite procedente de las semillas. Sin embargo, este método presenta una serie de deficiencias en el rendimiento de la extracción que se pueden reducir mediante el uso de disolventes como el tetracloruro de carbono, benceno, hexano, heptano, isopropanol y tetracloroetileno (García, 1995)

Para el aprovechamiento integral de la semilla de Jojoba se debe dar el máximo uso al residuo sólido obtenido después de la extracción del aceite. Este residuo sólido está compuesto de 25-35% de proteínas, 9-11% de fibras y 24-25 % de aminoácidos y no está indicado para la alimentación de ganado debido a que también contiene cianuro de bencilo (Novodboard, 2008). Actualmente, este residuo se utiliza como fertilizante o se le extrae *simmondsine* mediante tratamientos químicos que puede ser comercializado como calmante de apetito (Jjobassaf, 2014).

Al tratarse de una cera líquida y por su similitud en composición y comportamiento, durante los años setenta al establecerse la moratoria mundial de las capturas de cetáceos se pensó en emplear el aceite de jojoba como sustituto de la cera obtenida de la cavidad craneal del cachalote (*Spermaceti*). Los estudios realizados encontraron que el aceite de jojoba presentaba las siguientes ventajas frente al de cachalote (Sánchez, 1994):

- Tiene composición más uniforme
- No tiene olor a pescado
- Contiene menos impurezas, no requiriendo pretratamiento
- Permanece líquido aunque esté sulfatado, mientras que el de ballena requiere una mezcla con aceite mineral.
- Puede hidrogenarse dando una cera dura y blanca con amplias posibilidades de uso.
- No contiene estearinas, susceptibles de solidificar a baja temperatura.

Multitud de investigaciones realizadas con el aceite de Jojoba han demostrado su potencial industrial en diversos campos como el farmacéutico o el cosmético. Sin embargo, en la actualidad este aceite no se ha implantado globalmente como materia prima en la industria química. Son comprensibles las dudas generadas por los compradores de aceite de Jojoba hasta que no haya una fuente de suministro constante de producto.

Actualmente, el principal mercado del aceite de Jojoba va destinado a la industria cosmética ( $\approx 20\%$ ). Este mercado podría expandirse mucho más si se encontrara un método mecánico para plantar y recoger las semillas de Jojoba, debido a

que actualmente se planta de manera manual. Se necesitan entre 4 y 5 años para obtener la primera cosecha de Jojoba, aunque se pueden obtener entre 2 y 3 de cosechas con una sola siembra.

Uno de los mercados emergentes en la producción de aceite de Jojoba es el indio debido a que su producción de la semilla de Jojoba es mucho más rentable en este país que en el resto del mundo (aproximadamente 0,7 \$/kg en la India con respecto a 1,5\$/kg en Israel o 3\$/kg en EE.UU). La demanda de aceite de Jojoba fue de 40000 toneladas en 2002 por lo que parece que este mercado tiene el futuro asegurado.

El factor más limitante en la obtención de aceite de Jojoba es el proceso de extracción debido a la utilización de disolventes orgánicos. Este hecho condiciona ostensiblemente su potencial en el mercado de los biocombustibles en la actualidad. Aunque por otra parte, como se detallará posteriormente a lo largo de la tesis, se puede obtener un biocombustible a partir de aceite de Jojoba como subproducto para su procesamiento en la propia planta de obtención de alcoholes Jojobílicos siendo el proceso global económicamente viable.

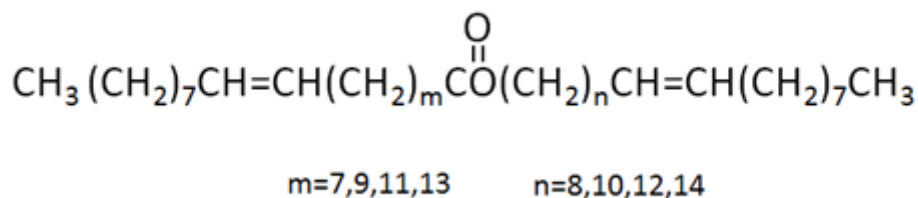
### **1.1.2 Características y composición**

Según el origen de la planta de Jojoba, es decir, de las condiciones climatológicas y del terreno en donde se haya cultivado, se obtendrán semillas de composición diferente. En función del contenido en cera el aceite de Jojoba se puede clasificar en:

- Semilla con elevado contenido en ceras, cuya composición máxima en ésteres es del 58,6% y su contenido proteico del 28,5%
- Semillas con bajo contenido en ceras, cuya composición mínima es del 43,2% y su contenido proteico del 30,7%.

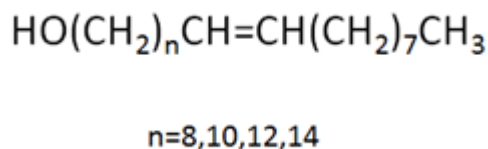
La composición del aceite de Jojoba en función de los ésteres, que son los responsables de las características que tiene este aceite, se encuentra en la Figura 1.1

Todos los ésteres que componen al aceite de Jojoba son de alto peso molecular siendo el eicosenoato de docosenilo el componente mayoritario.

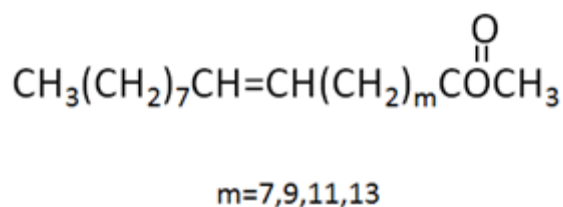


**Figura 1.1:** Estructura química del aceite de Jojoba

El aceite de Jojoba es característico por su color amarillento oscuro, por su olor ligeramente graso y por su apariencia clara. En cuanto a su composición, el aceite de Jojoba es una fuente única que proporciona alcoholes monoinsaturados de alto peso molecular (Figura 1.2) como son el 11- Eicosenol y el 13-Docosenol y los ácidos 11- Eicosenoico, 13-Docosenoico y 9-Octadecenoico (Wisniak, 1994). Además de los alcoholes monoinsaturados de alto peso molecular también se obtienen metilésteres de ácidos grasos o biodiesel (Figura 1.3) mediante una transesterificación con metanol.



**Figura 1.2:** Alcoholes monoinsaturados de Jojoba



**Figura 1.3:** Metilésteres de ácidos grasos libres

### 1.1.3 Aplicaciones del aceite de Jojoba

Las aplicaciones del aceite de Jojoba dependen directamente de sus propiedades físicas y químicas que se pueden resumir en:

- Presenta elevada pureza y estructura completamente definida y conocida
- Debido a su elevada estabilidad el aceite de Jojoba tiene gran resistencia frente a la oxidación.
- Presenta dobles enlaces en su composición por lo que permanece en estado líquido a temperatura ambiente.
- Tiene un potencial estimable para ser sometido a reacciones de polimerización y de hidrogenación

Por todas estas características, el aceite de Jojoba tiene las siguientes aplicaciones industriales:

**Lubricantes:** La elevada viscosidad del aceite de Jojoba unido a la ausencia en componentes volátiles y a un punto de solidificación bajo dan lugar a un producto idóneo para ser utilizado como lubricante (Eigtved,1988). Además, al no variar aparentemente la viscosidad de este aceite con la temperatura se puede utilizar como lubricante de frenos, armas y maquinaria que trabaje a altas temperaturas como en centrales nucleares. Su principal inconveniente como lubricante es su baja acidez que puede subsanarse mediante una sulfuración parcial.

**Farmacia:** Debido a su naturaleza como cera, el aceite de Jojoba resulta una sustancia no digerible para la mayoría de los animales, por lo que puede ser utilizado como soporte de productos farmacéuticos. También encuentra una aplicación como emulgente para dar soporte y textura adecuada a productos de aplicación externa y puede ser usado como purgante (Gunestone, 1986).

**Cosmética:** En la industria cosmética es donde se pueden encontrar más aplicaciones para el aceite de Jojoba. Se puede utilizar para ajustar la viscosidad de las cremas y lociones (Avidon, 1994) y constituye la fase discontinua y activa de los agentes

corporales de protección. Es utilizado como soporte de los aceites líquidos que se incluyen en las barras de labios y bálsamos y para la producción de champú, suavizante, gel de baño, jabón, espuma de afeitar y todo tipo de cremas y agentes protectores.

**Alimentación:** Debido a que es un aceite bajo en calorías se puede utilizar en el campo de la alimentación (Mori, 1964); y más concretamente en la dietética, para la producción de margarinas, mantecas y aditivos del chocolate mediante una hidrogenación previa.

## **1.2 Biodiesel**

En este apartado se define el biodiesel de una manera general realizando especial hincapié a sus propiedades, usos, aplicaciones, ventajas, inconvenientes y legislación asociada de este biocombustible.

### **1.2.1 Definición, propiedades y usos del biodiesel**

El término biodiesel puede resultar ambiguo ya que en un principio englobaba diferentes tipos de productos cuando son utilizados como combustibles diésel (Vicente, 2001):

- Aceites vegetales
- Aceites vegetales mezclados con gasóleo en proporciones variables
- Aceites vegetales mezclados con disolventes: microemulsiones
- Productos resultantes de la pirolisis de aceites vegetales
- Ésteres metílicos o etílicos preparados a partir de aceites vegetales o grasas animales
- Ésteres metílicos o etílicos preparados a partir de aceites vegetales o grasas animales mezclados con gasóleo en proporciones variables

Sin embargo, el biodiesel se define actualmente como una mezcla de ésteres monoalquílicos de ácidos grasos (FAME) de cadena larga, C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>, derivados de recursos renovables como aceites vegetales o grasas animales y que pueden ser usados

como combustible líquido en motores diésel según la American Society for Testing and Materials, Norma ASTM D6751 (ASTM, 2009). Esta definición incluye, además de los ésteres metílicos y etílicos, otros ésteres de monoalcoholes como los propílicos, butílicos, etc..

Las ventajas de la utilización del biodiesel frente a la utilización de combustibles fósiles son la principal causa del desarrollo actual de este biocombustible. El biodiesel presenta ventajas en dos aspectos fundamentales, el medioambiental y el socioeconómico.

1) *Ventajas medioambientales*, ya que su utilización contribuye a una importante reducción en las emisiones de gases de efecto invernadero así como de otros gases causantes de la contaminación atmosférica. Las emisiones de CO<sub>2</sub> son entre un 20% y un 80% menos que las producidas por los combustibles derivados del petróleo. Asimismo, se reducen las emisiones de dióxido de azufre en casi 100%. Por otra parte, la combustión de biodiesel disminuye en un 90% la cantidad de hidrocarburos totales inquemados, y entre el 75-90% los hidrocarburos aromáticos ya que no contiene ni benceno ni otras sustancias aromáticas cancerígenas como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (Demirbas, 2008).

2) *Ventajas socioeconómicas*, pues contribuye a reducir la dependencia energética del petróleo y por tanto aumenta la seguridad del abastecimiento energético. La plantación de semillas oleaginosas para la obtención de biodiesel conlleva grandes ventajas para el sector agrícola, incluso para las tierras improductivas, ya que pueden reaprovecharse para la cosecha de dichas semillas. Este aspecto aumenta el nivel de ingresos y empleo en el medio rural.

También, el uso del biodiesel, puede extender la vida útil de los motores de combustión interna ya que posee un alto poder lubricante y protege el motor reduciendo su desgaste así como sus gastos de mantenimiento. El biodiesel mantiene limpios los sistemas de conducción e inyección del circuito de combustible de los motores.

A pesar de estas ventajas del biodiesel sobre los combustibles fósiles, también presenta una serie de desventajas que hacen que el impulso por el desarrollo total de



este biocombustible no haya llegado en su totalidad. Algunas de estas *desventajas* se enumeran a continuación.

- 1) El éster metílico presente en el biodiesel puede disolver la goma y el caucho, materiales empleados en la fabricación de juntas y manguitos en determinadas partes de los motores diésel.
- 2) Tiene un punto de congelación relativamente alto, entre 0°C y -5°C, por lo que su uso al 100% puede acarrear problemas en regiones con bajas temperaturas. No obstante, actualmente existen aditivos que rebajan el punto de congelación hasta -20°C con lo que su aplicación elimina dichos riesgos (Demirbas, 2008).
- 3) Se necesitan grandes superficies de cultivo para obtener las materias primas y por lo tanto el uso de grandes cantidades de fertilizantes y pesticidas. Además el uso de las tierras de cultivo para la producción de biodiesel compite con el uso de las tierras para la plantación de alimentos de primera necesidad que escasean en el tercer mundo. Este hecho hace que los biocombustibles se encuentren en los primeros puestos de la lista de culpables de la crisis global desatada por el alza de los precios de los alimentos
- 4) El coste de producción del biodiesel es más alto que el del petróleo diésel si se basa en los precios de los últimos años. Depende mucho del precio de las materias primas, en un 80% más o menos, pero la evolución de los precios del petróleo podría hacerlo una alternativa posible a largo plazo.

### **1.2.2 Propiedades físicas y químicas**

La composición y propiedades de los ésteres monoalquílicos en su utilización como biodiesel deben cumplir con los estándares de calidad indicados en la norma UNE-EN 14214-2013 “Combustibles de automoción. Ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) para motores diésel. Requisitos y métodos de ensayo”. Las propiedades que recoge dicha norma se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 2.1** Especificaciones del biodiesel según la Norma UNE EN 14214

<b>Propiedad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Especificación</b>	<b>Método de ensayo</b>
<b>Propiedades como combustible</b>			
Contenido en éster	% masa	Mín 96,5	UNE EN 14103
Densidad a 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 3675
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5	EN ISO 12185
Punto de inflamación	°C	Mín 101	ISO/CD 3679
Punto de obstrucción a filtro frío	°C verano	Máx 0	DIN EN 116
	°C invierno	Máx -10	
Azufre	mg/kg	Máx 10	EN ISO 20845
Residuo carbonoso	% masa	Máx 0,3	EN ISO 10370
Índice de cetano	-	Mín 51	EN ISO 5165
Contenido en cenizas	% masa	Máx 0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	Máx 500	EN ISO 12937
Partículas sólidas	g/m <sup>3</sup>	Máx 20	DIN 51419
Corrosión al cobre (3h/50 °C)	-	Máx 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación (110°C)	h	Mín 8	EN ISO 14112
<b>Propiedades como éster</b>			
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx 0,5	EN 14104
Índice de yodo	g I <sub>2</sub> /100 g	Máx 140	EN 14111
Contenido en metanol	% masa	Máx 0,2	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx 0,7	EN 14105
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx 0,2	EN 14105
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx 0,2	EN 14105
Glicerol libre	% masa	Máx 0,02	EN 14105
Glicerol total	% masa	Máx 0,25	EN 14105
Metales alcalinos (Na + K)	mg/kg	Máx 5	EN 14108/14109
Fósforo	mg/kg	Máx 10	EN 14107

### 1.2.3 Información toxicológica

El biodiesel es un compuesto menos tóxico que el diésel de petróleo, por lo que la exposición directa al producto no provoca grandes efectos peligrosos para la salud ya que no contiene sustancias peligrosas. Sólo si es calentado generando vapores puede

provocar irritación de las vías respiratorias y náuseas por inhalación. Un contacto prolongado o repetido no debe causar irritación en la piel y no se han descrito síntomas por ingestión del producto. (Discomtes, 2011)

#### **1.2.4 Almacenamiento y manipulación**

El biodiesel es menos peligroso en su manipulación y almacenaje que el diésel de petróleo ya que tiene un punto de inflamación superior. No se requieren tanques especiales o excesivas medidas de seguridad para su almacenamiento. Se debe almacenar y manipular el en contenedores cerrados que no superen los 50°C manteniéndolo lejos de productos oxidantes, calor excesivo, y fuentes de ignición. Mejor almacenar y manipular en zonas bien aireadas.

Los productores de biodiesel aconsejan almacenarlo por no más de 3 a 6 meses a menos que se utilicen aditivos para estabilizarlo. Esto es válido también para las mezclas. Una vida más prolongada puede lograrse con la adición de estabilizantes. El biodiesel podría solidificar a bajas temperaturas más fácilmente que el diésel, sin embargo las mezclas con menos del 20% mantienen en frío las mismas propiedades de fluidez que el diésel base, y por debajo del 5% prácticamente es igual al diésel. (Demirbas, 2008).

#### **1.2.5 Aplicaciones del biodiesel**

Su aplicación fundamental consiste en sustituir al gasóleo en los motores diésel de combustión interna y en las calderas de calefacción, normalmente en forma de mezcla al 5% (B5) en los coches, y hasta el 30% (B30) en autobuses urbanos. Debido a que el biodiesel posee características similares que el combustible diésel empleado para motores de combustión interna en automóviles, camiones, barcos, etc., también puede usarse en su forma pura (B100) sin tener que efectuar ninguna modificación en dichos motores para poder emplear este combustible (Demirbas, 2008). Además, el biodiesel puede ser utilizado como disolvente de hidrocarburos en caso de accidente marítimo.

### **1.2.5.1 Utilización en motores diésel**

El biodiesel ha sido objeto de multitud de estudios con el objetivo de demostrar su adaptabilidad en los motores Diésel modernos empleados en el sector del transporte y de la agricultura. El comportamiento del biodiesel como combustible en los motores de inyección directa con respecto al diésel convencional difiere en los siguientes puntos:

- La potencia del motor disminuye porque el contenido en energía del biodiesel es menor
- El consumo de combustible aumenta debido a que el biodiesel contiene menos energía que el gasóleo
- Cuando se utiliza B100 (100% de biodiesel) el aceite lubricante se contamina debido a la menor viscosidad del éster en comparación con el lubricante.
- Algunos materiales se deterioran con el biodiesel: pinturas, plásticos, gomas, etc.. cuando se utiliza el biocombustible.

### **1.2.5.2 Utilización en calefacciones**

Esta aplicación no está tan generalizada como la utilización en motores diésel debido a que el sector del transporte ha sido más atractivo que el de la calefacción doméstica hasta el momento. Esto es debido a que en muchos países de la UE los impuestos gravados al gasóleo de calefacción son muy pequeños y por lo tanto, la diferencia entre el precio del biodiesel y el del gasóleo de calefacción sigue siendo muy elevada. Además, el suministro de biocarburantes en el sector doméstico se escapa a menudo al control público por lo que no se pueden garantizar controles de calidad de los biocarburantes.

El empleo de biodiesel en calderas del sector doméstico ha sido demostrado (Itabia 2008, Vicente, 2001) así como sus ventajas medioambientales. Dentro de estas ventajas medioambientales, se observaron niveles más bajos en las emisiones del monóxido de carbono, óxidos de azufre, metales pesado y de sustancias cancerígenas. Sin embargo, las emisiones de aldehídos, hidrocarburos aromáticos policíclicos y antraceno son superiores a las observadas en el gasóleo convencional aunque no llegan al límite donde pueden provocar daños para la salud humana.

### 1.2.5.3 Utilización como disolvente

Además de las aplicaciones comentadas anteriormente, el biodiesel puede ser utilizado como disolvente para la eliminación de vertidos accidentales de hidrocarburos, como por ejemplo las mareas negras. Por ejemplo, la marea negra provocada por el accidente del Erika en Francia en 1999 fue eliminada gracias a la utilización de biodiesel (Vicente, 2001).

### 1.2.6 Legislación

Para potenciar el uso de los biocombustibles, las instituciones comunitarias han desarrollado una serie de directivas relacionadas con el fomento del uso del biodiesel. A continuación se detallan las más relevantes (IDAE, 2014, Biodieselspain, 2010).

- **Directiva 2003/30/CE**, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Establece el consumo de biocarburantes como al menos un 2 % del valor energético total de gasolinas y gasóleos comercializados en la UE en el año 2003 y de al menos el 5,75 % en 2010.
- **Directiva 2003/123/CE**, relativa a la fiscalidad energética. Establece la posibilidad de reducir o igualar a cero el tipo impositivo del impuesto especial de hidrocarburos a los Estados miembros de la UE. En España el *tipo cero* se aplica hasta el 31 de diciembre de 2012.
- **Directiva 2009/28/CE**, relativa al fomento del uso de energía de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. Indica como objetivo de todos los Estados miembros para 2020 el empleo de un 10 % de biocarburantes sobre el conjunto de los combustibles consumidos.
- **Plan Nacional de Energías Renovables 2005-2010**. Prevé multiplicar por 12 el consumo actual de biodiesel, hasta 1,5 millones de toneladas en 2010.
- **Plan de Acción Nacional de Energías Renovables 2011-2020**. El consumo de biocarburantes en España debe ser del 3,4 % en 2009 y del 5,83 % en 2010. Se estima que el consumo de biodiesel se doble durante el periodo de vigencia del PANER, pasando de 1.471 ktep en 2011 hasta 3.100 ktep en 2020. También se

prevé una reducción de las importaciones que en 2010 suponen el 60 % del consumo nacional, hasta el 10 % en la segunda mitad del período 2011-2020. En cuanto al uso de aceites vegetales usados, se pretende alcanzar al final del período un grado de utilización próximo a los dos tercios del potencial de aprovechamiento. Finalmente se pretende que el 50 % de la flota de vehículos públicos consuma biodiesel B30 antes de 2013.

- **Política Agraria Común.** Gestiona las subvenciones al sector agrícola en la UE. En cuanto a los biocombustibles fomenta los cultivos energéticos mediante ayudas económicas desde el año 2003 (Biodieselspain, 2010).
- **Reglamento de ejecución (UE) N° 1194/2013** del Consejo de 19 de noviembre de 2013 por el que se establece un derecho antidumping definitivo y se percibe definitivamente el derecho provisional establecido sobre las importaciones de biodiesel originario de Argentina e Indonesia.
- **Reglamento (UE) N° 490/2013** de la Comisión de 27 de mayo de 2013 por el que se establece un derecho antidumping provisional sobre las importaciones de biodiesel originario de Argentina e Indonesia.
- **Reglamento (CE) n° 193/2009, de 11 de marzo de 2009**, por el que se establece un derecho antidumping provisional sobre las importaciones de biodiesel originario de los Estados Unidos de América. Elevado a definitivo mediante el **Reglamento (CE) n° 599/2009**, de 7 de julio de 2009. Extendido mediante el **Reglamento (CE) n° 444/2011**, de 5 de mayo de 2011.
- **Reglamento (CE) n° 194/2009, de 11 de marzo de 2009**, por el que se establece un derecho compensatorio provisional sobre las importaciones de biodiesel originario de los Estados Unidos de América. Elevado a definitivo mediante el **Reglamento (CE) n° 598/2009**, de 7 de julio de 2009. Extendido mediante el **Reglamento (CE) n° 443/2011**, de 5 de mayo de 2011.
- **Orden IET/2458/2013, de 26 de diciembre**, por la que se amplía el plazo previsto en el apartado 1 de la disposición transitoria segunda del Real Decreto 1088/2010, de 3 de septiembre, por el que se modifica el Real Decreto 61/2006, de 31 de enero, en lo relativo a las especificaciones técnicas de gasolinas, gasóleos, utilización de biocarburantes y contenido de azufre de los combustibles para uso marítimo, en relación con la obligación relativa a la disponibilidad de gasolina de protección.

- **Real Decreto 61/2006, de 31 de enero**, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Modificado mediante **Real Decreto 1088/2010**, de 3 de septiembre.
- **Orden IET/822/2012**, de 20 de abril, por la que se regula la asignación de cantidades de producción de biodiesel para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Orden IET/631/2012**, de 29 de marzo, rectificada por corrección de errores (BOE 3 de abril), por la que se introduce una excepción de carácter territorial en el mecanismo de fomento del uso de biocarburantes, para los años 2011, 2012 y 2013.
- **Orden IET/2199/2012**, de 9 de octubre, por la que se deja sin efecto la convocatoria prevista en la disposición adicional segunda de la Orden IET/822/2012, de 20 de abril, por la que se regula la asignación de cantidades de producción de biodiesel para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Orden IET/2736/2012**, de 20 de diciembre, por la que se modifica la Orden IET/822/2012, de 20 de abril, por la que se regula la asignación de cantidades de producción de biodiesel para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Resolución de 5 de febrero de 2013**, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se convoca el procedimiento de asignación de cantidades de producción de biodiesel para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Circular 1/2013, de 9 de mayo**, de la Comisión Nacional de Energía, por la que se regula la gestión del mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte.
- **Resolución de 8 de julio de 2013**, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se actualizan para el año 2013 valores de las fórmulas de cálculo de los pagos compensatorios, relacionados con el cumplimiento de la obligación de biocarburantes, contenidos en la Orden ITC/2877/2008, de 9 de octubre
- **Ley 11/2013, de 26 de julio**, de medidas de apoyo al emprendedor y de estímulo del crecimiento y de la creación de empleo. En el artículo 41 se establecen los

objetivos obligatorios mínimos de venta o consumo de biocarburantes en 2013 y años sucesivos.

- **Resolución de 31 de julio de 2013**, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se publican los listados provisionales de las plantas o unidades de producción con cantidad de producción de biodiesel asignada para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Resolución de 25 de octubre de 2013**, de la Dirección General de Política Energética y Minas, por la que se publica la propuesta de lista definitiva de las plantas o unidades de producción con cantidad de producción de biodiesel asignada para el cómputo del cumplimiento de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Resolución de 27 de diciembre de 2013**, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se actualiza el anexo de la Orden ITC/2877/2008, de 9 de octubre, por la que se establece un mecanismo de fomento del uso de biocarburantes y otros combustibles renovables con fines de transporte.
- **Resolución de 24 de enero de 2014**, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se publica la lista definitiva de las plantas o unidades de producción de biodiesel con cantidad asignada para el cómputo de los objetivos obligatorios de biocarburantes.
- **Resolución de 2 de abril de 2014**, de la Secretaría de Estado de Energía, por la que se aprueba el listado de materias primas para la fabricación de biocarburantes de doble cómputo a efectos del cumplimiento de las obligaciones de consumo y venta de biocarburantes con fines de transporte, de las obligaciones impuestas a los sujetos obligados en materia de energías renovables y del objetivo establecido para la utilización de la energía procedente de fuentes renovables en todas las formas de transporte.
- **Ley 11/2013, de 26 de julio**, de medidas de apoyo al emprendedor y de estímulo del crecimiento y de la creación de empleo. En el artículo 42 se establece una modificación del Real Decreto 1597/2011, de 4 de noviembre, por el que se regulan los criterios de sostenibilidad de los biocarburantes y biolíquidos, el Sistema Nacional de Verificación de la Sostenibilidad y el doble valor de algunos biocarburantes a efectos de su cómputo.



### 1.3 Métodos de obtención de biodiesel

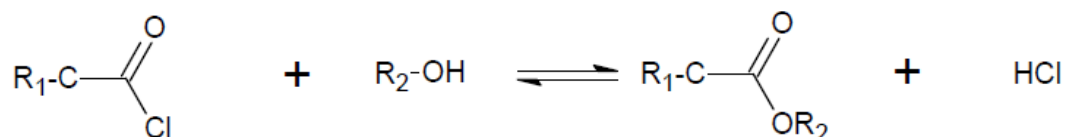
En este apartado se abordan los principales métodos de obtención de biodiesel según la materia prima de partida y se describe en mayor detalle el método de obtención más utilizado en la actualidad, la transesterificación catalítica. Además, se especifican las principales tecnologías que hay actualmente para la obtención de biodiesel a escala industrial.

#### 1.3.1 Métodos generales de obtención de ésteres

La obtención de ésteres se puede llevar a cabo por varias vías dependiendo de la materia prima de partida.

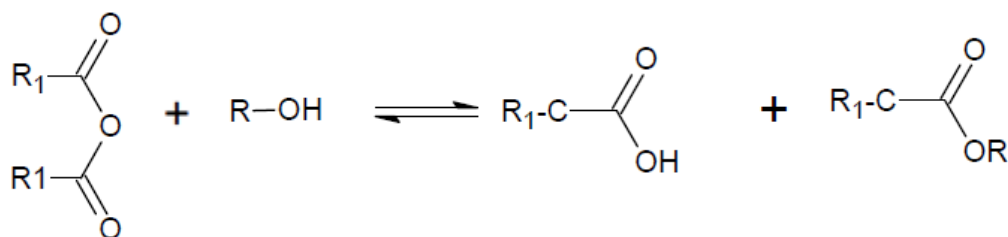
##### 1.3.1.1 Reacciones a partir de cloruros de ácido

La reacción tiene lugar entre el cloruro de ácido y un alcohol, en presencia de un catalizador básico, como por ejemplo el cloruro de acetilo y el hidróxido de sodio. El esquema de reacción general es el siguiente:



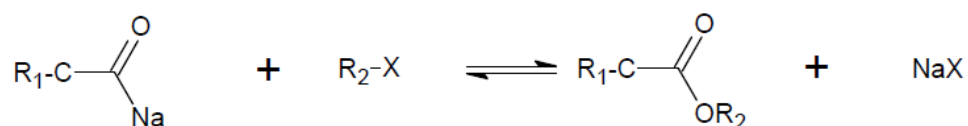
##### 1.3.1.2 Reacciones a partir de anhídridos de ácido

La reacción tiene lugar entre un anhídrido y un alcohol en presencia de un catalizador ácido como el ácido sulfúrico o cloruro de zinc. En la reacción, además del éster se produce un ácido orgánico. El esquema de reacción general es el siguiente:



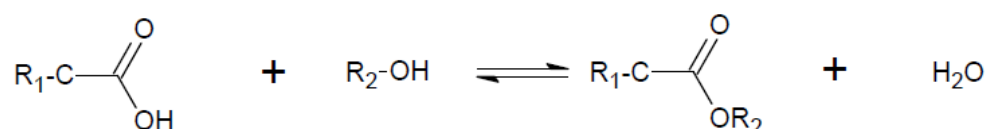
### 1.3.1.3 Reacciones a partir de sales de ácido y de haluros de alquilo

La reacción entre las sales de ácido y haluros de alquilo suele ser catalizada por la trietilamina para obtener altos rendimientos y tiene el siguiente esquema de reacción:



### 1.3.1.4 Esterificación

La esterificación es la reacción entre un ácido orgánico y un alcohol para producir un éster y agua. La esterificación es el proceso inverso a la hidrólisis y su esquema de reacción es el siguiente:

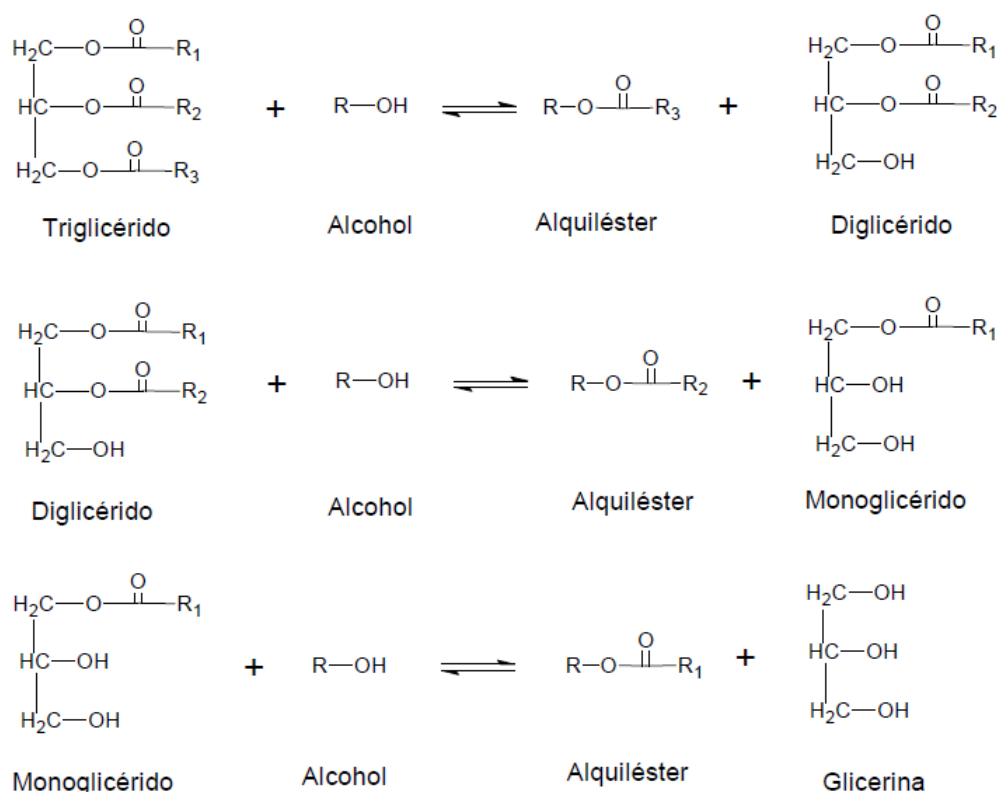


Esta reacción puede llevarse a cabo por vía térmica o catalítica (homogénea o heterogénea). Los catalizadores homogéneos usados son ácidos de Brönsted ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HBr}$ , ácidos sulfónicos como el *p*-toluensulfónico) o de Lewis. En el caso de los heterogéneos, se utilizan los biocatalizadores (enzimas) y los catalizadores de intercambio iónico, clasificados según su soporte: orgánico (Amberlyst, Lewatit, entre otros) e inorgánico (como ciertos materiales porosos)

### 1.3.1.5 Transesterificación

La transesterificación es el método de obtención de biodiesel más utilizado a escala industrial. La reacción requiere el calentamiento de un aceite vegetal con un alcohol de cadena corta y un catalizador a temperatura moderada. Al producirse la reacción, la elevada viscosidad característica de aceites y grasas disminuye debido a un cambio en la estructura química. Otras formas de disminuir la viscosidad de los aceites vegetales engloban la dilución, la microemulsificación y la pirolisis, aunque son usadas en mucha menor medida que la transesterificación (Sani et al., 2012). La

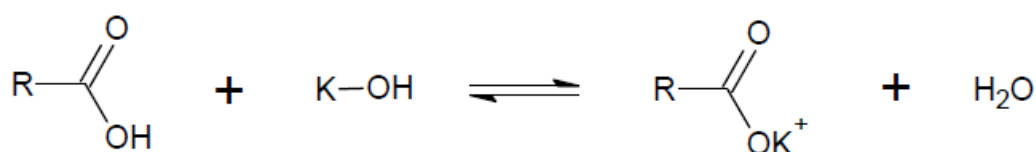
transesterificación es una reacción reversible en la que se producen tres moles de alquilésteres y un mol de glicerina (Figura 1.4). En realidad, se trata de tres reacciones consecutivas y reversibles. El triglicérido es transformado en diglicérido, monoglicérido y glicerina, de manera que en cada una de las reacciones se libera un mol de éster alcohólico. Para que la velocidad de reacción sea competitiva desde un punto de vista industrial se necesita la presencia un catalizador en el proceso. Las condiciones de reacción, la composición de la materia prima y la purificación determinan la elección del tipo de catalizador.



**Figura 1.4.** Reacción de transesterificación.

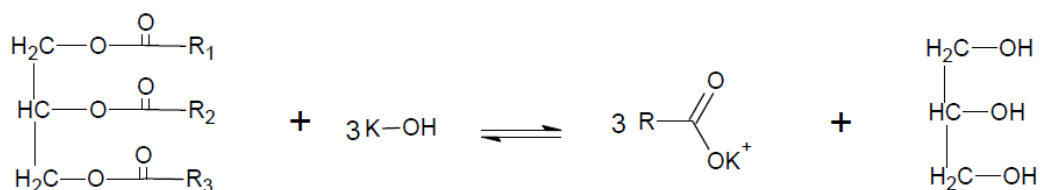
La reacción de transesterificación catalítica requiere de la presencia de un catalizador adecuado, que puede ser homogéneo o heterogéneo. Aunque los catalizadores tradicionalmente utilizados en la alcoholisis de grasas y aceites han sido homogéneos (especialmente de carácter básico), existe un interés creciente por el desarrollo de catalizadores heterogéneos. Los catalizadores homogéneos son los más utilizados debido a que el proceso global se lleva a cabo de una forma más rápida y con unas condiciones de operación moderadas. Sin embargo, la utilización de catalizadores

básicos homogéneos en la reacción de transesterificación lleva asociada la formación de jabones debido a la neutralización de los ácidos grasos libres presentes en el aceite (Figura 1.5) y a la saponificación de los triglicéridos (Figura 1.6). Ambas reacciones secundarias consumen parcialmente el catalizador, disminuyen el rendimiento de la reacción y complican las etapas de separación y purificación del producto final (Vicente et al., 2004).



**Figura 1.5.** Reacción de neutralización

La neutralización de los ácidos grasos libres se puede evitar utilizando aceites con un bajo contenido en acidez (<0,5%), aunque normalmente los aceites más económicos son los que presentan índices de acidez elevados (Vicente, 2001).



**Figura 1.6.** Reacción de saponificación.

La reacción de saponificación se favorece cuando se utiliza hidróxido de sodio o de potasio debido al contenido de grupos hidroxilo. Sin embargo, los alcóxidos solo contienen grupos hidroxilo como impureza por lo que esta reacción secundaria queda minimizada. Por otra parte, hay que tener en cuenta que las materias primas más indicadas para llevar a cabo la reacción de transesterificación deben ser anhídras, debido a que el agua favorece la saponificación (Vicente, 2001).

### **1.3.1.5.1 Tipos de catalizadores**

El proceso de transesterificación catalítica o la alcoholisis de aceites vegetales se puede llevar a cabo mediante catalizadores homogéneos, heterogéneos o enzimáticos. Los catalizadores homogéneos básicos más utilizados en la producción de biodiesel son los hidróxidos y metóxidos de metales alcalinos (normalmente sodio y potasio). En la transesterificación con hidróxidos de sodio o de potasio se obtiene un biodiesel con una pureza elevada y con rendimientos moderados (debido a la saponificación y a la disolución de metilésteres en glicerina), a través de catalizadores económicos y que no presentan problemas en su transporte y manipulación (Vicente et al, 2004). Por otra parte, los metóxidos de sodio y potasio son menos económicos aunque el biodiesel obtenido será de una elevada pureza con un alto rendimiento.

Los catalizadores básicos son los más extendidos a escala industrial porque presentan una alta velocidad de reacción con unas condiciones de presión y temperatura moderadas. Sin embargo, su uso conlleva formación de jabones, una reducción de la concentración inicial de catalizador y requiere etapas de aislamiento y de purificación del biodiesel. Para que el proceso homogéneo utilizando un catalizador básico se produzca sin reacciones secundarias es conveniente el uso de aceites con una baja acidez ( $<0,5\%$ ) y de reactivos anhidros.

Los catalizadores homogéneos ácidos más utilizados en el proceso de transesterificación son los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico y fosfónico. A diferencia de los catalizadores básicos, se requieren condiciones de presión y de temperatura elevadas ( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) para poder alcanzar rendimientos adecuados en el proceso.

Los catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel están mucho menos implementados en los procesos industriales que los homogéneos y engloban a las resinas de intercambio aniónico y los óxidos metálicos y mixtos. Las condiciones necesarias en la reacción de transesterificación con estos catalizadores son mucho más extremas que en el caso de los catalizadores homogéneos ( $T>200^{\circ}\text{C}$  y  $P=68\text{ atm}$ ) y se pueden producir subproductos por craqueo.

Por último, la transesterificación se puede llevar a cabo con sistemas enzimáticos en los que el catalizador es una enzima inmovilizada, como por ejemplo las enzimas Novozym 435 o Lipozyme IM. Las condiciones de operación durante el proceso enzimático son moderadas aunque las conversiones son menores que cuando se utilizan catalizadores homogéneos. Además, las enzimas tienen un elevado coste y se desactivan muy rápidamente reduciendo la rentabilidad global del proceso.

#### **1.3.1.5.2 Selección de Catalizadores**

En los procesos de transesterificación para la producción de biodiesel las variables que afectan al rendimiento y pureza son la temperatura, el tipo de catalizador, el ratio molar entre el alcohol y el aceite vegetal, la presión, la pureza de los reactivos, el contenido en ácidos grasos libres y el contenido de agua de los reactivos.

La elección del proceso y, por consiguiente el catalizador a utilizar, es función del contenido en ácidos grasos libres presentes en el aceite (en materias primas de baja acidez se utilizarían catalizadores homogéneos y en materias primas con alta acidez se utilizarían catalizadores heterogéneos)

Los catalizadores básicos presentan mayores conversiones a bajas temperaturas cuando el aceite tiene un contenido bajo de ácidos grasos libres debido a que se evita la formación de jabones por neutralización que consume parcialmente el catalizador básico utilizado. Por otra parte, la reacción de saponificación que produce jabones se ve influenciada en presencia de catalizadores básicos con basicidad elevada como son KOH y NaOH. Esta formación de jabones se puede disminuir con el uso de catalizadores de menor basicidad como son los metóxidos  $\text{NaCH}_3\text{O}$  y  $\text{KCH}_3\text{O}$ .

La selección del catalizador, homogéneo o heterogéneo a emplear en la transesterificación también depende del tipo de reactor y del proceso elegido. Si el catalizador es homogéneo y el reactor es un tanque agitado, el catalizador elegido será una base fuerte ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaCH}_3\text{O}$  o  $\text{KCH}_3\text{O}$ ) debido a que se obtiene un producto con elevada pureza y con un alto rendimiento con unas condiciones de presión y temperatura moderadas con respecto al resto de catalizadores (Vicente, 2001).

Si el catalizador es heterogéneo y el reactor es un lecho que trabaja en condiciones extremas de presión y temperatura el catalizador debe reunir varias propiedades para poder tener interés desde un punto de vista industrial. Los aspectos más importantes a la hora de evaluar un catalizador heterogéneo son:

**Actividad catalítica:** Está relacionado con la velocidad con la cual la reacción alcanza el equilibrio y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador en las mismas condiciones de operación.

**Selectividad:** Es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera una reacción específica para formar uno o más productos. Es una medida que varía con las condiciones de operación seleccionadas en el proceso.

**Estabilidad o vida útil:** En el caso de los catalizadores heterogéneos, es la capacidad que tiene un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y selectividad, durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. Los catalizadores suelen perder eficacia debido a los cambios físicos y químicos que sufren en el transcurso de la reacción.

#### **1.3.1.5.3 Ventajas e inconvenientes**

Las ventajas e inconvenientes que tienen las cinco vías catalíticas para la producción de biodiesel se especifican en la Tabla 1.2.

**Tabla 1. 2** Ventajas e Inconvenientes de los distintos sistemas catalíticos

<b>Tipo de Catalizador</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Inconvenientes</b>
<b>Básico Homogéneo</b>	Muy Activos Económicos	Etapas de purificación más costosas Tratamiento de efluentes líquidos
<b>Ácido Homogéneo</b>	Ideales para materias primas con alto contenido en ácidos grasos libres	Velocidad de reacción limitada Etapas de purificación más costosas Tratamiento de efluentes líquidos
<b>Básico Heterogéneo</b>	Condiciones de operación más extremas Etapas de purificación más competitivas No son peligrosos para medio ambiente Fácil separación del producto final	Velocidad de reacción más limitada
<b>Ácido Heterogéneo</b>	Menos tóxicos y corrosivos que los homogéneos	No son rentables económicamente Presentan problemas de difusión
<b>Enzimas</b>	Se pueden regenerar y reutilizar fácilmente	Baja actividad Fácil Desactivación

### 1.3.2 Tecnologías para la producción de biodiesel

Las diversas tecnologías de obtención de biodiesel se diferencian básicamente en el catalizador empleado y en el tipo de proceso. Estas tecnologías son relativamente simples, y pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la materia prima alimentada. La elección de la tecnología será función de la capacidad producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del tipo catalizador. En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación (utilización al mismo tiempo de aceites refinados y reutilizados) suelen utilizar procesos discontinuos. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifiquen un mayor número de personal y requieran una alimentación más uniforme. En la tabla 1.3 se encuentran algunos de los procesos comerciales implantados actualmente.



**Tabla 1.3.** Procesos comerciales de producción de biodiesel.

<b>Empresa</b>	<b>P(atm)</b>	<b>T(°C)</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Operación</b>
<b>Lurgi</b>	1	60-70	Básico	Continuo
<b>Desmet</b>	50	200	CH <sub>3</sub> ONa	Continuo
<b>Energea</b>	1	60	KOH	Continuo
<b>BDI</b>	1	30-60	Básico	Batch
<b>IFP Axens</b>	1	50-130	Básico/ácido	Batch
<b>Conneman</b>	1	60-70	NaOH	Continuo
<b>Westfalia</b>	Baja	Baja	Básico	Continuo
<b>Biofuels S.A.</b>	1,5	90	NaOH	Batch
<b>Comprimó</b>	1	Ambiente	KOH	Batch
<b>Novamont</b>	1	>Ambiente	Orgánico	Batch
<b>Total Fina</b>	40	220	TiO <sub>2</sub> soportado	Batch/Continuo
<b>Biox</b>	1	Ambiente	Básico	Continuo
<b>Gratech</b>	3,5	95	-	Continuo
<b>Ekoil Biodiesel Production</b>	Reducida	-	KOH	Continuo
<b>UCM-IDAE</b>	1	60	Básico	Continuo

### 1.3.2.1 Proceso de transesterificación discontinuo

El proceso discontinuo es el método más simple para la producción de biodiesel. Sin embargo para obtener un biodiesel que cumpla con las normas existentes se requiere de tecnologías y condiciones apropiadas que pueden dificultar la producción a pequeña escala. Este tipo de proceso se realiza en reactores tipo “batch” que están equipados con agitación y con un condensador de reflujo. Las condiciones de operación son establecidas previamente de acuerdo a la calidad de la materia prima, siendo las más habituales, temperaturas de entre 60 y 65°C, presión atmosférica y NaOH o KOH como catalizador, en rangos del 0,3-1,5% en peso. Es necesaria una agitación rápida para una correcta mezcla en el reactor del aceite, el catalizador y el alcohol. Luego, en etapas posteriores, se realiza la separación, purificación y estabilización del biodiesel. El tiempo de reacción suele variar entre 20 minutos y dos horas.

Las principales ventajas del proceso discontinuo son su gran flexibilidad para la realización de ajustes cuando se presentan variaciones en las características de las

materias primas o condiciones del proceso. La tecnología requerida es de fácil adquisición, operación y mantenimiento y permite el manejo de producciones de biodiesel en cantidades pequeñas. Sin embargo, presenta como inconvenientes altos tiempos de producción, dificultades para garantizar la uniformidad de la calidad de combustible entre diferentes lotes, gran dificultad para evitar la presencia de contaminantes y productos intermedios en el producto final, elevados requerimientos de espacio y no es viable técnica ni económicamente para producciones a gran escala.

### **1.3.2.2 Proceso de transesterificación continuo**

Una variación del proceso discontinuo es la utilización de reactores continuos del tipo tanque agitado (reactores CSTR). Este tipo de reactores permite mayores tiempos de residencia y lograr aumentar los resultados de la reacción. Así, tras la decantación de la glicerina en el decantador, la reacción en un segundo CSTR es mucho más rápida. Un elemento esencial en el diseño de los reactores CSTR es asegurarse que la mezcla se realiza convenientemente para que la composición en el reactor sea prácticamente constante. Esto tiene el efecto de aumentar la dispersión de la glicerina en la fase éster (Demirbas, 2008).

Otra forma del proceso continuo es el reactor de tipo tubular. En este caso la mezcla de reacción se mueve longitudinalmente, los reactivos se mezclan en la dirección axial, y se aprovechan los flujos turbulentos inducidos por bombas, agitadores estáticos y ultrasonidos para mezclar los reactivos. El resultado es un sistema en continuo que requiere tiempos de residencia menores con el consiguiente ahorro energético. Este tipo de reactor puede operar a elevada temperatura y presión para aumentar el porcentaje de conversión.

Como ventajas destacables cabe indicar un menor coste de mano de obra y menor necesidad de espacio, así como una mayor capacidad de producción. Por otro lado la inversión inicial es mucho mayor.

### 1.3.2.3 Proceso básico homogéneo

Como se ha mencionado anteriormente, el proceso industrial más utilizado para la obtención de biodiesel está basado en la utilización de catalizadores homogéneos básicos. Los catalizadores que se utilizan para llevar a cabo este proceso son los hidróxidos y metóxidos de sodio o de potasio. El catalizador homogéneo se disuelve en metanol y se introduce la mezcla en el reactor de transesterificación. Para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos se introduce el metanol en exceso y se realiza una decantación intermedia mediante el uso de un decantador gravitacional situado entre los dos reactores de transesterificación. El porcentaje de catalizador óptimo suele oscilar entre un 0,5% y un 1,5 % en peso con respecto al aceite de partida. Contra más catalizador haya en el medio de reacción, la solubilidad en glicerina se verá aumentada y habrá menos contenido en ácidos grasos libres en el producto de reacción (Bloch et al., 2008). En la Figura 6.8 se puede observar un ejemplo de un proceso industrial basado en catalizadores homogéneos desarrollado por la Universidad Complutense de Madrid (Bouaid et al., 2005).

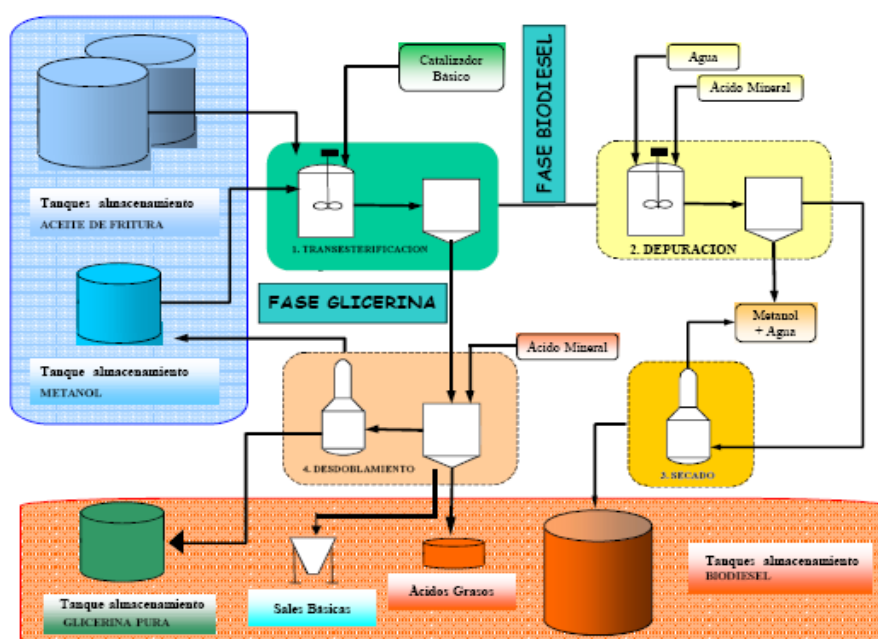


Figura 1.7. Proceso UCM-IDAE.

Otros procesos de transesterificación a partir de catalizadores homogéneos incluyen el Lurgi PSI, Ballestra, IFP, y el Connemann CD. Todos estos procesos requieren de dos o tres reactores operando en serie. El lavado de la fase metiléster es un

punto fundamental en estos procesos en el que se elimina la glicerina, el metanol, el agua y el catalizador del producto final. Finalmente, las sales básicas que provienen de las etapas de purificación de la glicerina y las corrientes acuosas se neutralizan con un ácido fuerte como el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  generando fosfatos que se utilizan como abono en el sector agrícola.

#### 1.3.2.4 Proceso heterogéneo

Los procesos homogéneos de producción de biodiesel requieren catalizadores muy activos y a su vez muy solubles en el medio de reacción. Como se ha mencionado, el principal inconveniente de los procesos homogéneos está en la complejidad de las etapas de separación y purificación. La utilización de catalizadores heterogéneos (generalmente óxidos de metales) simplifica el proceso global y; por lo tanto, el tratamiento de los residuos creados en el proceso convencional. Un ejemplo de proceso heterogéneo a escala industrial es el proceso desarrollado por la compañía IFP y comercializado como proceso Axens (Stern et al 1999). En este proceso industrial, la reacción de transesterificación se lleva a cabo sin pérdida de catalizador y se lleva a cabo a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  y a una presión de 100 atm aproximadamente. Estas condiciones extremas son necesarias debido a la poca actividad del catalizador sólido con respecto a los catalizadores homogéneos usados en el proceso convencional. El diagrama de flujo del proceso Axens se puede observar en la Figura 1.8.

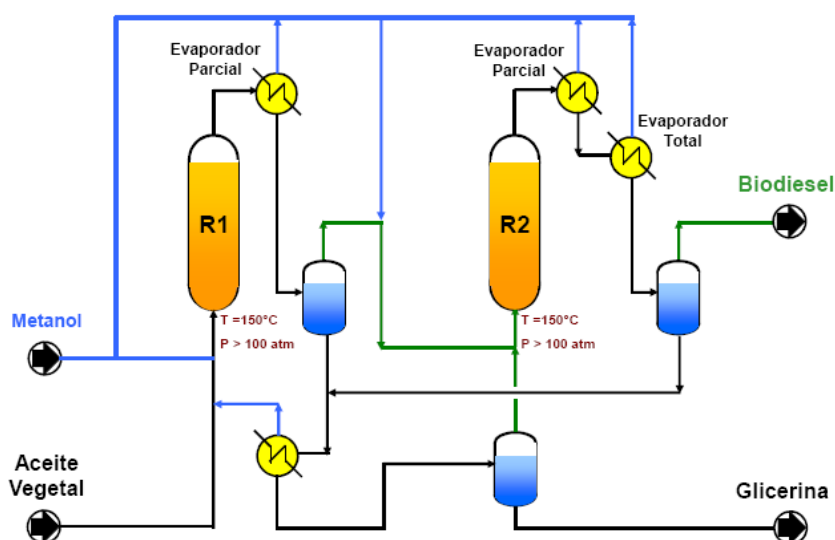


Figura 1.8 Proceso Axens.

La tecnología heterogénea ofrece las siguientes ventajas con respecto al proceso homogéneo convencional:

- Debido a que no hay formación de jabones, el rendimiento en biodiesel es mucho mayor, (Rendimiento en FAME  $\approx 100$  %)
- La glicerina obtenida es mucho más pura ( $>98$  %), con que se permite una mayor valorización del subproducto.
- No hay efluentes líquidos que hayan de ser tratados como en el caso del proceso convencional.

Sin embargo, el principal inconveniente en la implementación del proceso heterogéneo es el mayor coste de los equipos y de operación.

#### **1.3.2.5 Proceso de transesterificación no catalítica**

Actualmente, existen dos tecnologías para llevar a cabo la transesterificación de forma no catalítica: Proceso BIOX y supercrítico con metanol.

##### **1.3.2.5.1 Proceso BIOX**

En el proceso BIOX los triglicéridos se convierten en ésteres en una única fase rica en aceite mediante el uso de disolventes inertes, fue desarrollado por Boocock et al. en 1996 (Boocock et al, 1996). La velocidad de reacción en la transesterificación se ve limitada en gran parte a la insolubilidad de los alcoholes de cadena corta en los triglicéridos y una posible solución a este problema es la inclusión de codisolventes inertes en el medio de reacción (Demirbas, 2008). Cuando se completa la reacción, la separación de biodiesel y glicerina y la recuperación del disolvente y del metanol se desarrollan en una única etapa. Sin embargo, los principales inconvenientes que se plantean en el uso de esta tecnología son, por una parte, la posible toxicidad de los disolventes utilizados y, por otra parte, la posible contaminación del biocombustible obtenido (por ejemplo por agua). Además, en el proceso de recuperación de metanol pueden surgir problemas en la separación debido a que los puntos de ebullición del codisolvente y del metanol, en muchos casos, son parecidos (Ej.: Tetrahidrofurano). Por lo tanto, el proceso BIOX podría ser competitivo si se llevara a cabo en cuestión de

segundos, a temperatura y presión atmosférica, si se utilizan disolventes inertes y recuperables en una única etapa y sin contaminación ni en la fase biodiesel ni en la glicerina. Este proceso también puede llevarse a cabo con grasas animales y con aceite de fritura.

#### **1.3.2.5.2 Proceso supercrítico con metanol**

Consiste en llevar a cabo la reacción de transesterificación bajo condiciones supercríticas, en las cuales el metanol adquiere propiedades de superácido con la ventaja de que no es necesario el empleo de un catalizador. Otra de las ventajas de este proceso radica en un mayor rendimiento en biodiesel pues ocurren simultáneamente la transesterificación de los triglicéridos y la esterificación de los ácidos grasos libres presentes en los aceites vegetales.

Además, dado que no es necesario emplear un catalizador, el proceso de purificación de los productos de reacción es mucho más simple que el del proceso catalizado, donde todo el catalizador y los productos saponificados deben ser retirados para obtener el biodiesel. Sin embargo, se requiere temperaturas de entre 150-300°C y presiones de 35 a 60 MPa.

## 1.4 Transesterificación catalítica heterogénea

Como se ha mencionado anteriormente el método comercial más utilizado en la industria del biodiesel es la transesterificación homogénea con un catalizador básico (NaOH, KOH, CH<sub>3</sub>ONa, CH<sub>3</sub>OK) y metanol como alcohol de cadena corta. La principal ventaja de este método con respecto al resto es que se alcanzan elevados rendimientos a tiempos de reacción cortos bajo unas condiciones de operación moderadas. Pero este método tiene unos costes de producción muy elevados que van asociados a las etapas de purificación y lavado para poder cumplir con las especificaciones de calidad (Ma y Hanna, 1999).

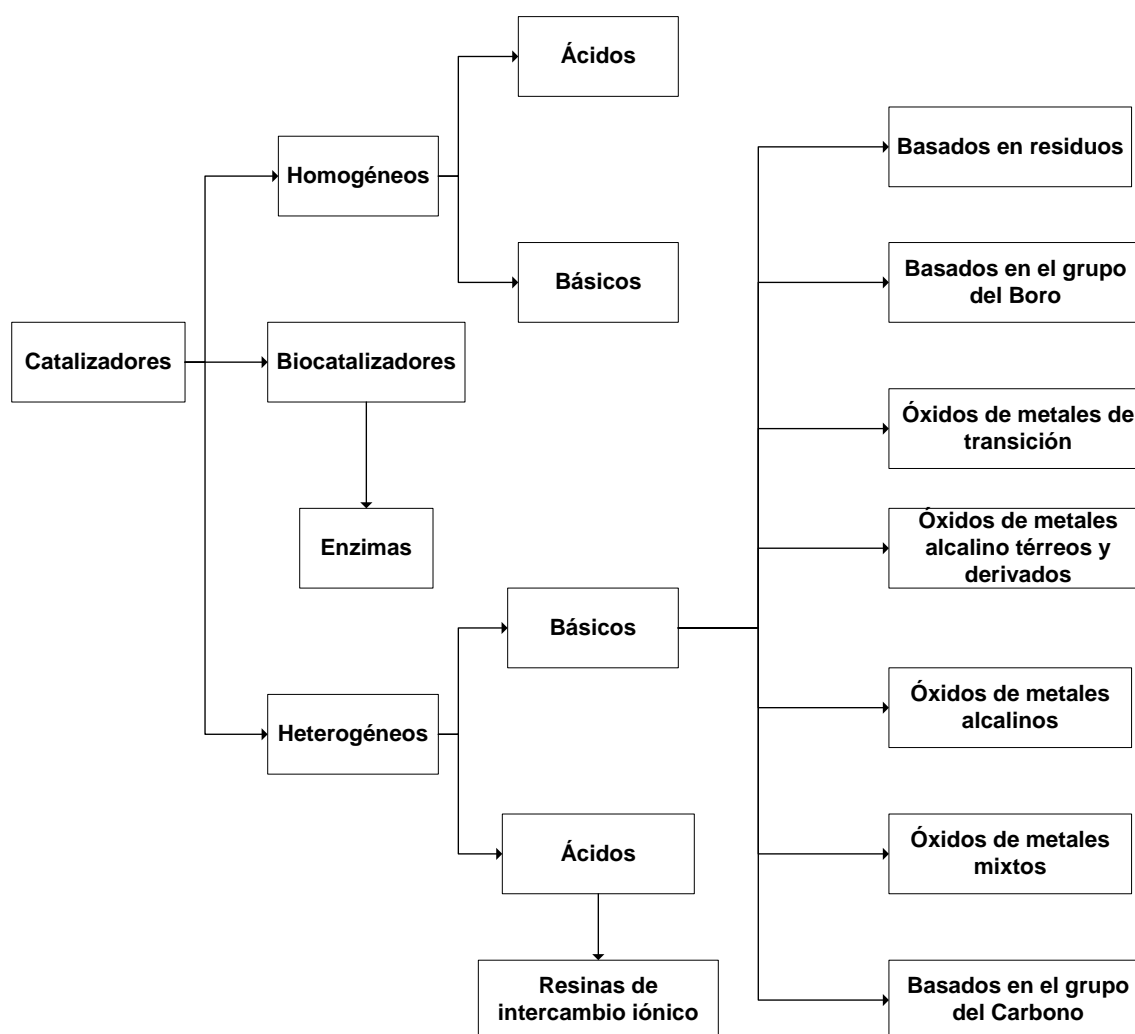
Otro de los métodos que han sido probados a escala industrial ha sido la transesterificación con alcohol supercrítico que no necesita la presencia de un catalizador en el medio de reacción. Sin embargo, este método necesita altas temperaturas y presiones además de unos altos costes de inmovilizado inicial (Sharma et al, 2011).

Por lo tanto, la síntesis de biodiesel utilizando catalizadores sólidos tiene un potencial económico muy elevado debido a que los costes de producción disminuyen por la reutilización del catalizador y por la eliminación de muchas de las etapas de purificación necesarias en el proceso homogéneo. Por otra parte, la separación entre la fase biodiesel y la fase glicerina es mucho más sencilla cuando el catalizador usado es sólido (Sharma et al, 2011). Además, si el aceite a tratar tiene un contenido elevado de ácidos grasos libres se podría llevar a cabo de forma simultánea la esterificación y la transesterificación (Furuta et al, 2004). Otro de los beneficios de llevar a cabo la transesterificación de forma heterogénea es la reducción del consumo de catalizador. Es decir, para producir 8000 toneladas de biodiesel necesitamos unas 80 toneladas de NaOH (Mbaraka and Shanks, 2006) y menos de 5,5 toneladas de MgO (Dossin et al, 2006).

El principal inconveniente de la utilización de un catalizador sólido son los problemas difusionales que limitan en algunos casos la reacción (Mbaraka y Shanks, 2006). Dichos problemas difusionales se pueden solucionar adicionando un cosolvente como el tetrahidrofurano (THF), hexano, etanol o dimetilsulfóxido (DMSO) que

aumentan la miscibilidad entre el aceite y el metanol. Otra solución es la mejora de los catalizadores sólidos aumentando la superficie específica y el volumen de poros con lo que se incrementaría la eficacia del proceso global (Zabeti et al, 2009).

Se han probado un gran número de catalizadores heterogéneos como óxidos de metales alcalinos y sus derivados (Dossin et al, 2006; Gryglewicz, 2000), óxidos de metales alcalino térreos y sus derivados (Jiputti et al, 2006; Xie et al 2006), óxidos de metales de transición y sus derivados (Oku et al, 2012), óxidos mixtos y sus derivados (Moriyasu et al, 2012), resinas de intercambio iónico (Paterson et al, 2013), óxidos sulfatados (Ding et al, 2001), basados en el grupo del carbono (Lee et al, 2013), basados en el grupo del Boro (Umdu et al, 2009), materiales de desecho (Hu et al, 2011) y enzimas (Devanesan et al, 2007) (Figura 1.9)

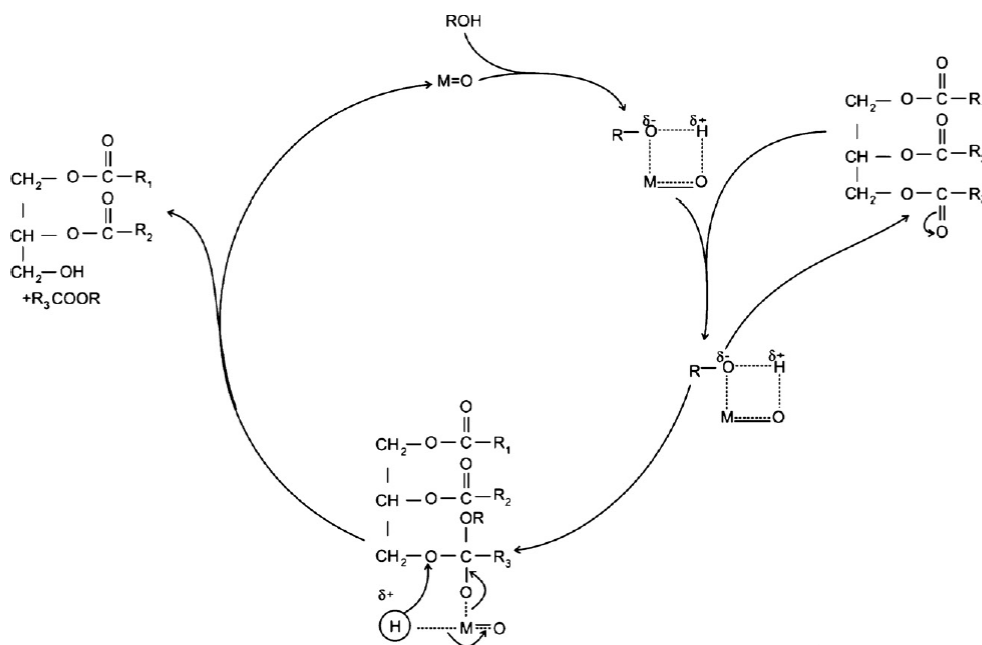


**Figura 1.9:** Clasificación de los catalizadores (Chouhan y Sharma, 2011)



### 1.4.1 Catalizadores heterogéneos básicos

La reacción de transesterificación mediante catalizadores básicos heterogéneos ocurre cuando el alcóxido generado a partir del alcohol de cadena corta reacciona con el triglicérido del aceite para producir biodiesel como producto principal y glicerina como subproducto (Figura 1.10). El mecanismo es del tipo Eley-Rideal y la velocidad de la reacción depende de cuán fuerte sea la basicidad del catalizador. Esta basicidad produce que el alcohol de cadena corta pierda protones y se genere con ello el alcóxido correspondiente ( $\text{RO}^-$ ). Por otra parte, una fuerte basicidad favorece la formación de glicerina y con ello, la reacción global (Galadima y Muraza, 2014).



**Figura 1.10:** Mecanismo de transesterificación usando catalizadores básicos heterogéneos (Chouhan y Sharma, 2011)

Los catalizadores sólidos básicos engloban normalmente a zeolitas, óxidos generados a partir de las dos primeras filas de los metales de transición como  $\text{ZnO}$  y  $\text{CuO}$ , polímeros y óxidos derivados de metales alcalino térreos como el  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$ . Este último grupo es el más conocido y el que tiene los mejores resultados hasta el momento (Galadima y Muraza, 2014). El índice de basicidad de este grupo está marcado por los pares de iones metal-oxígeno ( $\text{M}^{2+}\text{-O}^{2-}$ ) y varía en el siguiente orden  $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ . Estos catalizadores son fáciles de preparar, económicos y mostraron menos tendencia a la corrosión. La temperatura de calcinación

es una variable determinante para la actividad catalítica de estos óxidos metálicos. Una temperatura demasiado elevada podría llevar a la pérdida de actividad del catalizador por envenenamiento y pérdida de superficie específica mientras que una temperatura de calcinación baja desencadenaría en la no producción total del óxido deseado y; por lo tanto, una reducción considerable en el rendimiento de la reacción.

Los carbonatos soportados de alcalino térreos también presentan buenos rendimientos en la alcoholisis aunque tienen el inconveniente de que se disuelven parcialmente en presencia de agua e impurezas en el aceite de partida. Además, los carbonatos no son estables a temperaturas altas de calcinación con lo que se dificulta su síntesis.

Los óxidos mixtos de calcio con elementos de transición como el Fe, Ce, Zr y La han sido evaluados en la transesterificación con rendimientos superiores al 95%. Sin embargo, se necesita un elevado ratio alcohol:aceite y un tiempo de reacción de unas 10 horas para tener rendimientos considerables (Chouhan y Sarma, 2011). El mejor soporte que se ha estudiado para llevar a cabo la transesterificación es la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a que mejora ostensiblemente la superficie específica, a sus propiedades de dispersión y a su elevada estabilidad (Ma et al, 2008)

Las zeolitas básicas y las hidrotalcitas están incrementando poco a poco su interés como catalizadores básicos heterogéneos. Materiales como óxidos que contienen zeolitas, ETS-10 y las faujasitas contienen cationes básicos que se generan por una descomposición térmica de sus sales soportadas. Las hidrotalcitas (Mg-Al) tienen una elevada basicidad pero problemas de disolución, por lo que deben prepararse cuidadosamente por coprecipitación,

#### **1.4.2 Catalizadores heterogéneos ácidos**

Los catalizadores ácidos heterogéneos son más sostenibles que los homogéneos pero necesitan una elevada porosidad para obtener mejores rendimientos. Se necesitan altos niveles de porosidad para mejorar el proceso de adsorción-desorción y la difusión de los reactivos y productos. Sin embargo, el uso de catalizadores heterogéneos ácidos

para la producción de biodiesel no se ha investigado en profundidad debido a las bajas velocidades de reacción y de las reacciones secundarias (Galadima y Muraza, 2014).

Las zeolitas ácidas tienen unas propiedades ácidas y estructurales que pueden ser modificadas para mejorar las limitaciones difusionales y aumentar de forma considerable el rendimiento de la reacción (Macario et al, 2008). Sin embargo, uno de los retos que se plantean a la hora de trabajar con zeolitas ácidas para la producción de biodiesel es seleccionar el ratio de silica-alúmina y su concentración.

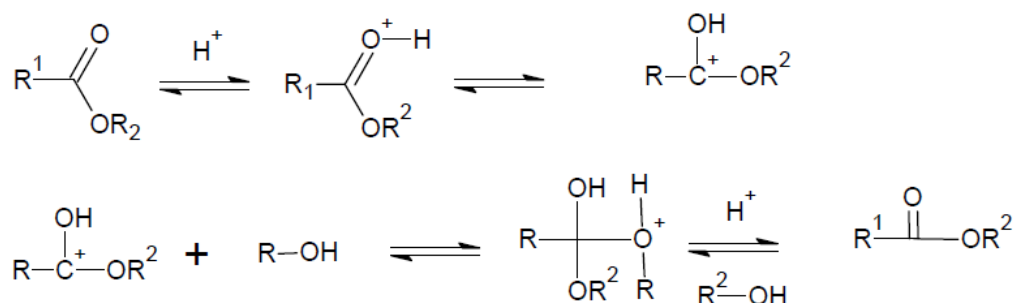
Con respecto a los óxidos metálicos, trabajar a altos porcentajes de metal lleva al bloqueo de los poros en el sistema catalítico mientras que metales como el Pd o el Pt causan hidrogenolisis y por lo tanto una deshidrogenación que limita la producción de biodiesel

Los problemas asociados al catalizador homogéneo ácido más utilizado, el ácido sulfúrico, han desembocado en la investigación de ácidos organosulfónicos y zirconia sulfatada como catalizadores alternativos. Con sistemas no soportados, el  $\text{SO}_4^{2-}$  se pierde fácilmente en el medio de reacción y el catalizador se desactiva por pérdida de acidez. Por lo tanto, la incorporación de silica o alumina como soporte es necesaria para solucionar dicho problema. En algunos casos, la zirconia sulfatada puede ser sustituida por zirconia con tungsteno soportada en alúmina obteniendo rendimientos similares.

Heteropoliácidos y sus derivados pueden también ser utilizados para la alcoholisis por a su alta estabilidad debido especialmente a que toleran el agua en el medio de reacción. Sus propiedades superácidas junto con sus propiedades estructurales intensifican la actividad catalítica durante la transesterificación. Además, pueden ser reciclados y reutilizados fácilmente reduciendo con ello los costes de producción y mejorando la eficacia medioambiental del proceso. Sin embargo, su mecanismo de acción no ha sido aún establecido.

La catálisis ácida en la transesterificación tanto homogénea como heterogénea se lleva a cabo por un mecanismo de reacción similar (Eley-Rideal). Inicialmente un grupo carbonilo se protona con lo que está mucho más accesible a un ataque nucleófilo (Figura

1.11) llevado a cabo por el alcohol de cadena corta escogido en la alcoholisis (Galadima y Muraza, 2014).



R = Grupo alquilo del alcohol

R<sup>1</sup> = cadena de carbonos del ácido graso

R<sup>2</sup> = glicérido

**Figura 1.11:** Mecanismo de transesterificación usando catalizadores ácidos heterogéneos (Galadima y Muraza, 2014)

### 1.4.3 Enzimas

En la búsqueda por encontrar la forma más sostenible para la producción de biodiesel se ha investigado la biocatálisis por medio de enzimas. Los problemas técnicos asociados a la producción convencional como son el pretratamiento de la materia prima, la eliminación del catalizador del medio de reacción, las etapas de purificación y el alto consumo energético se reducen mediante la utilización de enzimas. La biocatálisis tiene lugar cuando se utilizan enzimas inmovilizadas denominadas lipasas que se producen a partir de microorganismos, animales y plantas (Gog et al, 2012). Hay dos tipos de lipasas: intracelulares y extracelulares. Las enzimas intracelulares no suelen llevar asociados tratamientos de purificación y separación. El proceso de inmovilizado de la enzima se realiza para mejorar la estabilidad y la reutilización del biocatalizador (Gog et al, 2012; Ranganathan et al 2008). La transesterificación mediante biocatálisis se caracteriza por una alta selectividad y

eficiencia, la eliminación de reacciones secundarias y por el alto rendimiento en ésteres alquílicos (Fukuda et al, 2001; Darnoko y Cheryan, 2000; Dizge y Keskinler, 2008; Shah et al, 2007). Además, la glicerina que se obtiene es de una pureza significativamente mayor con respecto a la producida por el proceso convencional (Fukuda et al, 2001). Por otra parte, una de las limitaciones más importantes a la hora de llevar a cabo una transesterificación con catalizadores químicos es el refinamiento de la materia prima. Sin embargo, cuando se utilizan enzimas se pueden utilizar materias primas con un rango de ácidos grasos libres que va desde el 0,5% hasta el 80% (Gog et al, 2012; Lee et al, 2011). Esto es debido a que el mecanismo de reacción es el siguiente: los triglicéridos y los glicéridos pasan a convertirse en glicéridos y ácidos grasos libres respectivamente y los alquil ésteres se forman a partir de los ácidos grasos y del alcohol de cadena corta (Kaieda et al, 1999).

Por otra parte, Chen y Wu demostraron que el metanol y el etanol tienen un efecto de inhibición sobre las enzimas que se evita con la adición gradual del reactivo (Nelson et al, 1996). Además, se sabe que este efecto de inhibición se acentúa al aumentar el número de carbonos del alcohol utilizado.

A pesar de todas las ventajas asociadas a la transesterificación catalizada por enzimas hay otros muchos inconvenientes que limitan su aplicación industrial. En primer lugar el elevado coste de producción de la lipasa (Fukuda et al, 2001; Maçaira et al, 2011). En segundo lugar, los elevados tiempos de reacción que son necesarios para tener rendimientos considerables (Demirbas, 2005). Y por último, la regeneración y la reutilización del catalizador necesita mucho tiempo, por lo que limita la eficiencia del proceso global. Además, en algunos casos es necesaria la inclusión de un cosolvente para mejorar la cinética de la biocatálisis por lo que el proceso pierde gran parte de su ventaja medioambiental (Shimada et al, 2002).

## 1.5 Bibliografía

1. Avidon V., Shani A. (1994), Functionalization at the double bond region of Jojoba oil. Production of amines via azides, JAOCS 71, 993-997.
2. Biodieselspain. (2010). Recuperado el 2011, de Biodieselspain: <http://www.biodieselspain.com/legislacion.php>
3. Bloch, M., Bournay, L., Casanave, D. (2008), Fatty Acid Esters in Europe. Market Trends and Technological Perspectives. Oil & Gas Science and Technology, 63(4) 405-417.
4. Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Sidi, H. (1996), Fast one-phase oil-rich processes for the preparation of vegetable oil methyl esters. Biomass Bioenergy, 11, 43–50.
5. Bouaid, A., Martínez, M., Aracil, J. (2005), Pilot Plant studies of biodiesel production using Brassica Carinata as raw material. Catalysis Today, 106 (1-4), 193-196.
6. Darnoko D., Cheryan M. (2000), Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor JAOCS, 77, 1263-1267
7. Demirbas, A. (2008). Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines. Springer.
8. Demirbas A.(2005), Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods Progress in Energy and Combustion Science, 31, (5–6), 466-487
9. Devanesan M.G., Viruthagiri T., Sugumar N. (2007), Transesterification of Jatropha oil using immobilized Pseudomonas fluorescens. African Journal of Biotechnology, 6 (21), 2497- 2501

10. J. Ding, B. He, J. Li et al. (2001), Heat-activated zirconium sulfate as acid heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 6(2), 142-147.
11. Discomtes. (2011). Recuperado el 2011, de Discomtes: <http://www.discomtes.es/data/uploads/files/FICHA%20BIO.pdf>
12. Dizge N., Keskinler B. (2008), Enzymatic production of biodiesel from canola oil using immobilized lipase *Biomass and Bioenergy*, 32(12), 1274-1278
13. Dossin T.F., Reyniers M.F., Marin G.B. (2006), Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for fine-chemical and biodiesel industrial production. *Appl. Catal. B*, 61, 35–45.
14. Eigtved P, Hansen T.T., Miller C. (1998), *Proceedings of the World Conference on Biotechnology for the fats and oils industry*, Ed. Thomas H Applewhite. American Oil Chemists, Society.
15. Fukuda H., Kondo A., Noda H. (2001), Biodiesel fuel production by transesterification of oils *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5) ,405-416
16. Furuta S., Matsushashi H., Arata K. (2004), Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure *Catalysis Communications*, 5 (12), 721-723
17. Galadima A., Muraza O. (2014), Biodiesel production from algae by using heterogeneous catalysts: A critical review *Energy*, In Press, Corrected Proof, Available online.
18. García T (1995), Estudio fenomenológico y modelado cinético de la síntesis enzimática de ésteres de bajo, medio y alto peso molecular. Tesis Doctoral UCM-IQ.
19. Gog A., Roman M., Toşa M., Paizs C., Irimie F. (2012) Biodiesel production using enzymatic transesterification – Current state and perspectives *Renewable Energy*, 39 (1), 10-16.

20. Gryglewicz S. (2000), Alkaline earth metal compounds as alcoholysis catalysts for ester oils synthesis Appl. Catal. A, 192, 23–28.
21. Gusntone F.D., Harwood S.L., Padley F.B. (1986), The lipid handbook, Ed Chapman and Hall (1986)
22. Hu S., Wang Y., Han H.(2011), Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production Biomass and bioenergy, 35, 3627-3635.
23. IDAE, 2014  
<http://www.idae.es/index.php/recategoria.1037/id.667/remenu.322/mod.pags/mem.detalle>
24. Itabia, 2008 [http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0810\\_ITABIA -  
2008 Report - Goals of bioenergy in Italy.pdf](http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0810_ITABIA_-_2008_Report_-_Goals_of_bioenergy_in_Italy.pdf)
25. Jitputti J., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Bunyakiat K., Attanatho L.,Jenvanitpanjakul P. (2006), Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts Chem. Eng. J., 11, 61–66.
26. Jojobassaf, 2014 <http://www.jojobassaf.com/treesAndProduction.html>
27. Kaieda M., Samukawa T., Matsumoto T., Ban K., Kondo A., Shimada Y., Noda H., (1999), Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by Rhizopus oryzae lipase in a water-containing system without an organic solvent. J Biosci Bioeng., 88(6), 627-31.
28. Lee M., Lee J.L., Cho J., Kim S., Park C. (2011), Improvement of enzymatic biodiesel production by controlled substrate feeding using silica gel in solvent free system Enzyme and Microbial Technology, 49 (4), 402-406
29. Mbaraka I.K., Shanks B.H. (2005), Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid Journal of Catalysis, 229(5),365-373



30. Ma F., Hanna M.A. (1999), Biodiesel production: a review *Bioresource Technology*, 70 (1)1-15
31. Macario A., Moliner M., Diaz U., Jorda J.L., Corma A., Giordano G. (2008), Biodiesel production by immobilized lipase on zeolites and related materials *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174, 1011-1016.
32. Mori M., Iwakari Y., Ozawa A, Shibata S. (1964), Technical uses of marine oils, *Bull. Japn. Soci. Fish* 30, 161-165.
33. Nelson L.A., Foglia T.A., Marmer W.N. (1996) , Lipase-catalyzed production of biodiesel. *JAOCS* , 73(9), 1191-1195.
34. Novodboard, 2008 <http://www.novodboard.com/jojoba-eng.pdf>
35. Oku T., Nonoguchi, T., Toshimitsu M.; Takeo A. (2012). Transesterification of vegetable oil with subcritical methanol using heterogeneous transition metal oxide catalysts *RSC Advances* , 2(23), 8619-8622
36. Paterson G. , Titipong I., Dalai A. et al. (2013) Ion-exchange resins as catalysts in transesterification of triolein *Catalysis Today*, 212, 157-163
37. Pramanik, K. (2003) Properties and use of *Jatropha curcas* oil and diesel fuel blends in compression ignition engine. *Renewable energy*, 28 (2), 239-248.
38. Ranganathan S.V., Narasimhan S., Muthukumar K. (2008), An overview of enzymatic production of biodiesel *Bioresource Technology*, 99 (10), 3975-3981
39. Sani, Y.M., Daud, W.M.A.W., Abdul Aziz, A.R. (2012) Chapter 4: Biodiesel Feedstock and Production Technologies: Success, Challenges and Prospects. *Biodiesel-Feedstocks, Production and Applications*. Book entitled by Zeng Fang ISBN 978-953-51-0910-5 INTECH.
40. Sánchez M. N. (1995) , Diseño de sistemas zeolíticos como catalizadores de síntesis de productos de química fina. Tesis doctoral.

41. Shah S., Gupta M. (2007), Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system *Process Biochemistry*, 42 (3), 409-414
42. Shimada Y., Watanabe Y., Sugihara A., Tominaga Y. (2002), Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 17 (3–5), 133-142
43. Stern, R., Hillion, G., Rouxel, J., US Patent 5,1999, 908-946.
44. Umdu ES, Tuncer M, Seker E. (2009), Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalgae lipid biodiesel on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported CaO and MgO catalysts. *Bioresour Technol*, 100, 2828–31.
45. Vicente G. (2001), Proceso Integrado de producción de biodiesel. Tesis Doctoral UCM-IQ.
46. Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J. (2004) Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92 (3), 297-305.
47. Wisniak J. (1994), Potential uses of jojoba oil and meal — a review *Industrial Crops and Products*, 3 (1–2), 43-68
48. Xie W., Peng H. and Chen L., (2006), Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Appl. Catal. A* 300, 67–74.
49. Zabeti M., Ashri W., Daud W., Aroua M.K. (2009), Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770-777



## 2. Objetivos y Plan de Trabajo

La reacción de transesterificación del aceite de Jojoba mediante el método convencional en el que se utiliza un catalizador básico homogéneo conlleva una serie de inconvenientes entre los que se encuentran: utilización de una cantidad ingente de agua acidulada para el lavado del producto transesterificado, etapas de purificación tediosas que perjudican al medioambiente y reducen el rendimiento económico del proceso y la imposibilidad de reutilizar el catalizador después de su uso. Estos inconvenientes también se presentan cuando se utilizan otros aceites como materia prima, aunque sus consecuencias se mitigan debido a que el tiempo de reacción necesario para la transesterificación es muy inferior y a que el proceso de decantación de glicerina arrastra gran parte del catalizador homogéneo presente en el medio de reacción.

Para minimizar esta serie de inconvenientes se requiere la utilización de catalizadores heterogéneos y más concretamente catalizadores que no se desactiven rápidamente o que sufran lixiviación. Por otra parte, también se intenta la posibilidad de utilizar un residuo directamente como catalizador heterogéneo para llevar a cabo la transesterificación para mejorar la eficiencia del proceso global.

**El objetivo principal de la presente tesis fue el de obtener alcoholes monoinsaturados de cadena larga derivados del aceite de Jojoba de forma viable desde un punto de vista económico y medioambiental.** Estos alcoholes monoinsaturados tienen un alto valor añadido en el mercado ya que tienen aplicaciones farmacológicas debido a que actúan de forma satisfactoria contra los virus de envuelta como la gripe, la Hepatitis C o el SIDA.

Este objetivo general incluye los siguientes objetivos particulares:

- Escoger el catalizador más adecuado para llevar a cabo la metanolisis del aceite de Jojoba
- Optimizar las variables de operación de la reacción y del proceso de separación para la obtención de los alcoholes jojobílicos
- Simular una biorefinería a partir de aceite de Jojoba a partir de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio

- Evaluar la rentabilidad de la biorefinería mediante el análisis de sensibilidad de los parámetros económicos más influyentes.

Con el fin de conseguir los objetivos mencionados se han propuesto una serie de líneas de actuación que constituyen el siguiente plan de trabajo y que se resume en los puntos que se describen a continuación:

1. Estudio bibliográfico que aglutina: proceso de producción de diversos biocombustibles, proyección de biorefinerías, ventajas medioambientales y económicas, estudio de las materias primas disponibles así como de sus aplicaciones y propiedades físicas y químicas.
2. Puesta a punto de la instalación experimental necesaria para la reacción y separación de los compuestos implicados y de los métodos de análisis en el laboratorio para la identificación de compuestos y medida de propiedades de materias primas y productos.
3. Discriminación de diferentes sistemas catalíticos en la metanolisis de un aceite convencional como el aceite de soja (Paper I), y extrapolación de los resultados obtenidos a un aceite no convencional como el aceite de Jojoba.
4. Elección del proceso más conveniente para llevar a cabo la transesterificación del aceite de Jojoba. El catalizador escogido fue el producto calcinado derivado de conchas de mejillones del mar gallego (*Mytilus galloprovincialis*) que está formado básicamente por CaO con trazas de MgO. Este catalizador no tiene coste alguno (salvo el del proceso de calcinación) hace que el producto transesterificado no tenga que ser sometido a etapas de lavado y purificación, se puede reutilizar y no tiene asociado un proceso de lixiviación.
5. Optimización de la reacción y de la separación de la fase biodiesel de los alcoholes de Jojoba. Para optimizar la reacción de transesterificación se ha determinado la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba con el catalizador heterogéneo derivado de la calcinación de la concha de mejillón (Paper II) y las condiciones de operación óptimas de la reacción.

6. Estudio sobre el proceso cristalización criogénica de la jojoba transesterificada usando distintos disolventes orgánicos en diferentes concentraciones para determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo este proceso de separación.
7. Diseño de una biorefinería de baja capacidad de producción a partir de aceite de Jojoba para conocer la viabilidad técnica (Paper III) y económica (Paper IV) que podría tener este proceso industrial.

### 3. Procedimiento experimental

En este capítulo se describe la instalación experimental utilizada para la producción de biodiesel y para la cristalización de alcoholes de jojoba. Por otra parte, también se incluyen los materiales empleados en la experimentación realizada. Por último, se detallan los métodos de análisis que se han desarrollado para la identificación y cuantificación de especies químicas y para el control de calidad del biocombustible obtenido.

#### 3.1 Metanolisis de Aceites Vegetales

En este apartado, se va a detallar la instalación experimental empleada para la metanolisis tanto de aceite de soja como para el aceite de Jojoba y la elección de las condiciones de operación comentando qué variables son las que influyen en mayor o menor medida en el proceso.

##### 3.1.1 Instalación experimental

Los experimentos para llevar a cabo la metanolisis del aceite de Jojoba y del aceite de Soja se realizaron en un reactor discontinuo de mezcla completa, por lo cual los reactivos y productos mantuvieron constante su concentración y temperatura en todos los puntos del equipo experimental. Las condiciones de flujo en el interior del reactor están influenciadas por su geometría, forma y potencia y dimensiones del agitador empleado (Mehta, 1971).

El esquema de la instalación experimental donde se han realizado la mayoría reacciones de transesterificación se presenta en la Figura 3.1. Esta instalación consta de cuatro partes completamente diferenciadas que son:

- **Sistema de reacción:** El sistema de reacción consiste en un recipiente de vidrio Pyrex de forma esférica de 500 cm<sup>3</sup> de capacidad. Este recipiente consta de tres bocas esmeriladas que sirven para adicionar los reactivos, la colocación del sistema de agitación y la colocación de un refrigerante de reflujo para evitar los escapes de metanol por evaporación.

- **Sistema de calefacción y control de temperatura:** La calefacción se consigue mediante un baño termostatzado que contiene un fluido calefactor, que en este caso ha sido agua destilada. La temperatura se estabiliza y se mantiene constante mediante un termostato marca HETO el cual lleva incorporado un agitador para mantener la temperatura homogénea en todo el equipo y asegurar la isothermicidad de la reacción.
- **Sistema de agitación y control de agitación:** Este sistema está formado por un agitador de pala de 6 cm de diámetro para asegurar la homogeneización de la mezcla sólido-líquido. El agitador por su parte está conectado a un motor (IKA Labortechnik) que está provisto de un regulador de velocidad que tiene un rango de 100 a 1500 rpm.
- **Sistema de toma de muestra:** Las muestras, generalmente de un máximo de 1 cm<sup>3</sup>, se extraen con una jeringa que se introduce en una de las bocas del reactor que posee un cierre hermético de goma, evitando los posibles escapes de metanol por evaporación.



**Figura 3.1:** Esquema del proceso de transesterificación. (1) termómetro y (2) toma de muestra, (3) condensador, (4) reactor de vidrio, (5) agitador de teflón (6) Motor de agitación, (7) baño de agua y (8) termostato del baño



En la Figura 3.2 se observa el reactor utilizado para la obtención de una mayor cantidad de producto y así poder realizar los análisis para la determinación de las propiedades físicas y químicas. Como muestra la figura, el equipo experimental consta de un termómetro conectado al baño termostatzado que mantiene el interior del reactor a una temperatura constante. El sistema de agitación es análogo al utilizado en el reactor mostrado en la Figura 3.1. El reactor consta de una columna de gran superficie de contacto, que está conectada a la bomba de vacío que permite la destilación. A su vez, en la parte inferior hay una válvula gracias a la cual se puede extraer los productos que se van formando durante las distintas etapas.



**Figura 3.2:** Reactor tanque agitado de dos litros de capacidad

### **3.1.2 Condiciones de operación**

Las variables que más influyen normalmente en cualquier proceso químico suelen ser:

- Temperatura
- Presión
- Tipo y porcentaje de catalizador

- Relación molar de los reactivos
- Tiempo de reacción
- Velocidad de agitación

En esta tesis la única variable que no ha sido estudiada en el proceso de transesterificación es la presión. Se trabajó a presión atmosférica durante la experimentación realizada.

La temperatura de reacción en la transesterificación de aceites vegetales viene marcada por la temperatura de ebullición del alcohol de cadena corta utilizado y por las temperaturas de reacción de las reacciones secundarias. En este caso, el alcohol utilizado es el metanol, que tiene una temperatura de ebullición de 65°C y por este motivo las temperaturas escogidas para llevar a cabo las reacciones están en el rango de 45-65°C.

La naturaleza del catalizador se ha tenido en cuenta mediante una discriminación de catalizadores comprendiendo los sistemas catalíticos anteriormente mencionados. La influencia de la concentración de catalizador se ha estudiado en la optimización de la transesterificación de aceite de soja con catalizadores metálicos soportados en gamma alúmina, en el estudio de la transesterificación de aceite de Jojoba con distintos catalizadores y en la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba con un óxido metálico derivado de la calcinación de la concha de mejillón. El intervalo de concentraciones de catalizador sólido utilizados fue 5-10% respecto a la cantidad de masa de reacción inicial.

Otra de las variables que influyen sobre la metanolisis es la relación molar de metanol con respecto al aceite. Según la estequiometría, la alcoholisis del aceite de soja requiere por cada mol de triglicérido tres moles de alcohol de cadena corta. Por el contrario, la transesterificación del aceite de Jojoba sólo requiere de un mol de metanol por mol de éster de cadena larga. Además, como la metanolisis es una reacción reversible es necesario utilizar un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos. Sin embargo, se debe utilizar un exceso de alcohol que permita alcanzar conversiones lo más altas posibles sin afectar posteriormente a los procesos de purificación de los productos.

El tiempo de reacción depende de cómo se hayan fijado el resto de variables de operación y especialmente del tipo y de la concentración de catalizador utilizado. El tiempo mínimo estudiado fue de 1 hora y el tiempo máximo de 10 horas.

Por último, la velocidad de agitación se fijó en 350 rpm en el estudio de la metanolisis de aceite de soja con catalizadores gamma alúmina debido a que de esta forma el régimen de operación es turbulento y los fenómenos de transferencia de material son despreciables con respecto a la etapa de reacción química (Vicente et al, 1997). Por otra parte, la influencia de la velocidad de agitación sobre las limitaciones a la transferencia de materia en la transesterificación de aceite de Jojoba con CaO derivado de la calcinación de conchas de mejillón se estudió al evaluar la cinética del proceso.

### **3.2 Cristalización de alcoholes de Jojoba**

Una vez que la transesterificación de aceite de Jojoba con metanol se ha completado el siguiente paso del proceso conlleva una etapa de separación para obtener alcoholes monoinsaturados de cadena larga como producto principal, y biodiesel como subproducto. Esta separación se puede llevar a cabo de dos formas: por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice o por separación directa de los alcoholes y ésteres resultantes de la mezcla de reacción por cristalización fraccionada.

En este caso se escogió como método de separación la cristalización fraccionada por su mayor simplicidad y rapidez aunque lleva asociado una cantidad mayor de residuos orgánicos en su realización. Los pasos necesarios para llevar a cabo esta etapa son:

En primer lugar, el producto de reacción se diluye en una cantidad apropiada de disolvente polar (éter etílico, acetato de etilo, acetona, tetrahidrofurano, cloroformo, etanol o metanol) en unas condiciones de agitación y calentamiento moderadas. A continuación, se añade un disolvente apolar (hexano, pentano u octano) y la mezcla se continúa agitando durante unos 10 minutos manteniendo la temperatura. La mezcla formada se enfría a  $-20^{\circ}\text{C}$  durante 24 h para favorecer el proceso de cristalización. Pasadas las 24 h, un sólido blanco habrá precipitado. Este sólido se filtra con un embudo Buchner previamente enfriado y se lava con el mismo disolvente apolar que se haya utilizado, también a una temperatura de  $-20^{\circ}\text{C}$ . Este proceso de lavado es necesario para purificar lo máximo posible la mezcla de alcoholes de jojoba aunque el rendimiento disminuye ligeramente. Después de la filtración y el lavado del sólido cristalizado, se rotaevapora la mezcla formada para obtener los alcoholes jojobílicos purificados que se analiza por cromatografía de gases para asegurar la ausencia de

ésteres metílicos o de aceite que no haya reaccionado. Las aguas madres se recrystalizan siguiendo el mismo procedimiento experimental hasta que la separación entre los ésteres metílicos y los alcoholes de Jojoba sea la máxima posible.

El uso de la mezcla de disolventes constituida por hexano:dietil éter en proporción 3:1 dio el mejor resultado entre todas las combinaciones estudiadas con una recuperación de un 97% de alcoholes jojobílicos tras dos recrystalizaciones.

### **3.3 Materiales empleados**

Los materiales empleados para la elaboración de esta tesis se pueden clasificar en tres grandes grupos. En primer lugar, dos tipos de aceites vegetales; aceite de soja formado por triglicéridos y el aceite de Jojoba formado por ésteres de cadena larga. Por otra parte, se consideran diferentes sistemas catalíticos empleados con el fin de elegir el sistema más adecuado para la biorefinería de aceite de Jojoba. Por último, se hace referencia a reactivos generales que se han utilizado para llevar a cabo la reacción de transesterificación y los disolventes necesarios para llevar a cabo el proceso de cristalización de alcoholes de Jojoba.

#### **3.3.1 Aceites vegetales**

Los aceites vegetales empleados para este estudio han sido el aceite de Jojoba y el aceite de soja. En las Tabla 3.1 y 3.2 se pueden observar las principales características de estos dos aceites.

**Tabla 3.1 :**Composición y propiedades del aceite de Jojoba

<b>Composición</b>	
<b>Ésteres</b>	<b>%</b>
C34-C36	0.2
C38	6.6
C40	30.2
C42	50.9
C44	9
C46-C50	0.9
<b>Propiedades</b>	
<b>Temperatura de fusión (°C)</b>	9
<b>Densidad (g/ml)</b>	0.862
<b>Índice de Yodo (g/100 gr)</b>	83
<b>Acidez (mg/g)</b>	0.36
<b>Viscosidad (cSt)</b>	26.6
<b>Humedad (%)</b>	0.03
<b>Flash Point (°C)</b>	225
<b>POFF(°C)</b>	10
<b>Estabilidad a la oxidación(h)</b>	41.3

**Tabla 3.2 :**Composición y propiedades del aceite de Soja

<b>Composición</b>		
<b>Laúrico</b>	<b>C12:0</b>	0.1
<b>Mirístico</b>	<b>C14:0</b>	0.3
<b>Palmítico</b>	<b>C16:0</b>	10.9
<b>Esteárico</b>	<b>C18:0</b>	3.2
<b>Oleico</b>	<b>C18:1</b>	24
<b>Linoleico</b>	<b>C18:2</b>	54.5
<b>Linolénico</b>	<b>C18:3</b>	6.8
<b>Propiedades</b>		
<b>Viscosidad (cSt)</b>		35.4
<b>Índice de Yodo (I<sub>2</sub>/100g)</b>		134
<b>Estabilidad a la oxidación (h)</b>		6.7
<b>Flash Point (°C)</b>		215
<b>PP (°C)</b>		-9
<b>Acidez (mg/g)</b>		0.1
<b>Humedad (%)</b>		0.04
<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>		0.915

La caracterización de los aceites se ha obtenido en el laboratorio de acuerdo con los siguientes métodos experimentales:

**Acidez.** El índice de acidez se ha determinado siguiendo el método especificado en ASTM D664, utilizando el Titrador 702 SM de Metrohm.

**Índice de Yodo.** El índice de yodo se ha determinado siguiendo el método especificado por AOCS Cd 1-25, utilizando el Titrador 702 SM.

**Viscosidad Cinemática.** La viscosidad cinemática se ha determinado por el método ASTM D445 usando un viscosímetro Cannon-Fenske.

**Estabilidad a la oxidación.** La estabilidad a la oxidación se ha determinado por el método CD 12b-92 especificado por AOCS utilizando un Rancimat 743.

**POFF (Punto de obstrucción de filtro frío).** El POFF se ha determinado por el método ASTM D6371 mediante el equipo ISL CPP 97-2.

**CP (Punto de niebla).** El CP se ha determinado por el método ASTM D2500 mediante el equipo ISL CPP 97-2.

**PP (Punto de congelación).** El PP se ha determinado por el método ASTM D971 mediante el equipo ISL CPP 97-2.

**Humedad.** La humedad se ha determinado siguiendo el método especificado por ISO EN12937 utilizando el Titrador 702 SM.

**Punto de inflamación.** El punto de inflamación se ha determinado siguiendo el método especificado por la norma ASTM D93 utilizando el equipo Petrotest PM4 (Instrumentación analítica S.A.)

**Número de cetano.** El número de cetano se ha determinado mediante el método ASTM D613 utilizando el equipo IROX Diesel (Grabner Instruments).

**Densidad.** Este análisis se ha basado en las Normas EN ISO 3675, 12185 y EN 14105. Se ha utilizado un Densímetro DM40 con bomba de desecación DryPal suministrado por Mettler Toledo y se ha calibrado con agua y aire previamente.

### 3.3.2 Alcoholes

Los alcoholes empleados para la síntesis del biodiesel son alcoholes alifáticos, con un único grupo hidroxilo, y de cadena corta. Dentro de los cuales, los más empleados son el metanol y el etanol. El uso de este tipo de alcoholes viene dado por el hecho de que se consigue un rendimiento mucho más elevado en el proceso y además su coste es menor que el de los alcoholes de cadenas más largas.

El etanol y el metanol son inmiscibles con los triglicéridos a temperatura ambiente, por lo que durante la reacción la mezcla debe ser agitada de forma mecánica para que pueda producirse la transferencia de materia. Por este motivo, se forma una emulsión, que en el caso de la metanolisis, desciende rápidamente formándose una fase de glicerina y quedándose en la parte superior otra fase con alta cantidad de ésteres metílicos. Sin embargo, en la etanolisis esta emulsión no es estable y complica en gran medida la separación y purificación de los ésteres etílicos. Además la recuperación del etanol, después de la reacción, es más complicada que la del metanol, ya que forma un azeótropo con el agua, lo que supone un mayor coste en la purificación del alcohol (Demirbas, 2008).

Por estos motivos, el alcohol elegido para este estudio es el metanol. El metanol se puede producir de forma sostenible a partir de biomasa, a pesar de que actualmente no resulta una vía muy utilizada y es más frecuente su producción a partir de gas de síntesis, de carbón, de petróleo o de gas natural (Demirbas, 2008). El alcohol utilizado fue metanol suministrado y certificado por AROCA y con el certificado de análisis que se presenta en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3:** Certificado de análisis del metanol

<b>Propiedad</b>	<b>Resultado</b>
<b>Densidad (g/l)</b>	0,795
<b>Pureza mínima(%)</b>	99,8
<b>Acidez (% Acético)</b>	0,002
<b>Humedad (%)</b>	0,0042
<b>Materia no Volátil (g/100 ml)</b>	<0,0005
<b>Test Permanganato (Minutos)</b>	>50

### 3.3.3 Sistemas catalíticos

Los sistemas catalíticos utilizados se pueden clasificar en:

- Sistemas catalíticos homogéneos básicos:  $\text{CH}_3\text{OK}$
- Sistemas catalíticos heterogéneos: metales alcalinos y alcalino térreos en base alúmina y el producto derivado de la calcinación de la concha de mejillón ( $\text{CaO}$  mayoritariamente).

### 3.3.3.1 CH<sub>3</sub>OK

El metóxido de potasio utilizado en la experimentación para el estudio de la catálisis homogénea del aceite de Jojoba viene en forma de solución metanólica al 32% y está comercializado por BASF con el nombre de K-Methylat.

### 3.3.3.2 Metales en base $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los catalizadores con los que se ha realizado la experimentación fueron K- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 5% y 10% de concentración de metal. Los catalizadores se han preparado por precipitación de carbonatos en medio alcalino, empleando soluciones acuosas de los respectivos nitratos metálicos, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como precipitante y NH<sub>4</sub>OH para controlar el pH; y finalmente fueron calcinados durante 2 horas a la temperatura necesaria en cada caso para obtener los óxidos. Para soportar los catalizadores, se ha preparado inicialmente una suspensión acuosa de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y sobre esta se precipitaron los metales (Taufiq-Yap, 2011; Ngamcharussrivichai, 2008). Los catalizadores fueron suministrados por la Universidad de La Plata (CINDECA, CCT-Conicet, Argentina). En la tabla 3.4 se encuentran las propiedades analizadas de los catalizadores más activos K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%) y Na/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10%).

**Tabla 3.4:** Propiedades de los catalizadores heterogéneos basados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Catalizador	Superficie específica (cm <sup>2</sup> /gr)	Volumen de poros (cm <sup>3</sup> /gr)	Adsorción CO <sub>2</sub> (g/g) x 100
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	252,13	0,36	0,70
K/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	168,92	0,29	2,70
Na/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%)	172,0	0,43	-

### 3.3.3.3 CaO derivado de concha de bivalvos

El procedimiento llevado a cabo para la obtención del catalizador derivado de un residuo de la industria pesquera consta de las siguientes etapas:

- 1- Lavar las conchas con agua para eliminar las impurezas, en particular los cloruros.
- 2- Llevar las conchas a la estufa para secar las conchas y eliminar el contenido de agua para poder triturar más fácilmente el producto

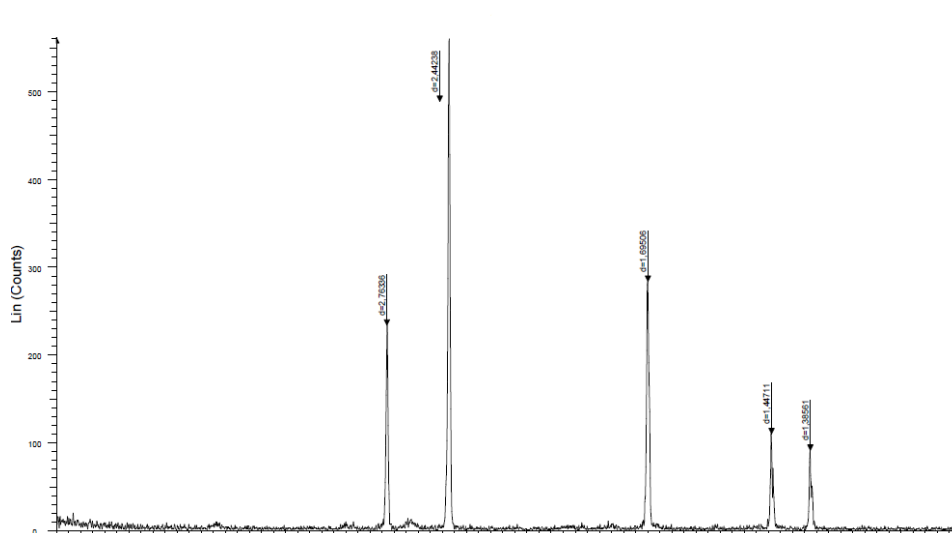


- 3- Someter las conchas a un molturado con un mortero para dejar a un tamaño de aproximadamente 1-2 cm
- 4- Moler las conchas trituradas hasta dejarlas al tamaño más reducido posible
- 5- Llevar el producto en un crisol de porcelana a la mufla a una temperatura entre 500-900°C durante 6 horas.
- 6- Tamizado del producto calcinado desde un tamaño de partícula de 1 mm hasta 0,04 mm.

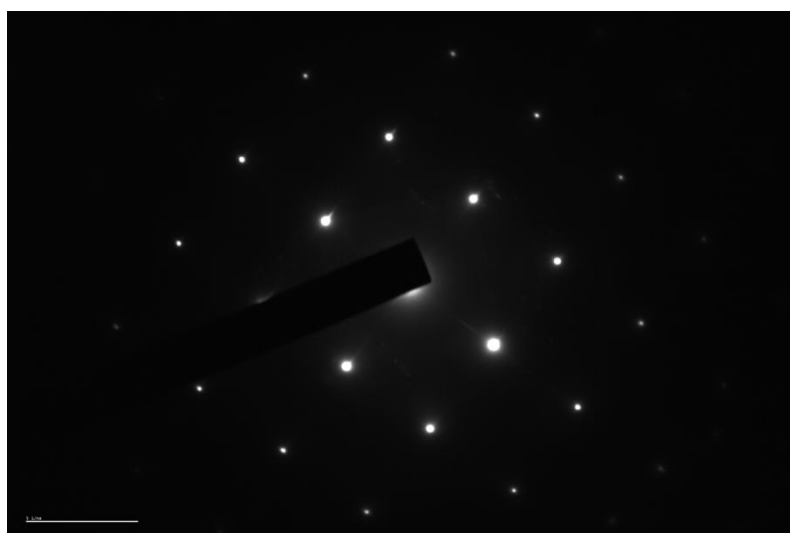
#### **3.3.3.3.1 Caracterización del catalizador antes de la metanolisis**

La concha de mejillón presenta un alto contenido en  $\text{CaCO}_3$  que se transforma fácilmente en  $\text{CaO}$  mediante una calcinación en una mufla a una temperatura que puede oscilar entre los 500-900°C durante unas 6 horas. El sólido obtenido ha sido analizado mediante método BET, difracción de rayos X, espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

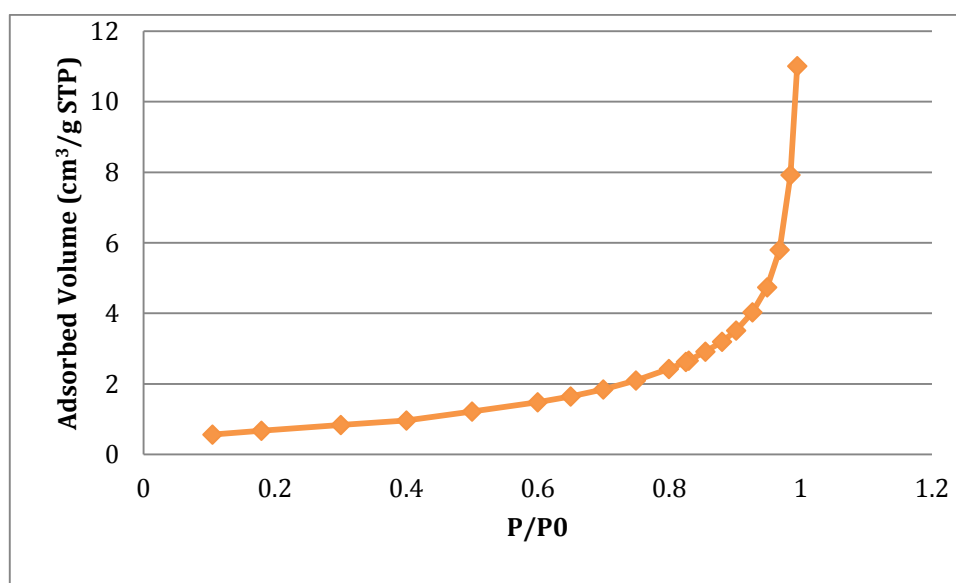
A partir del difractograma (Figura 3.3) y de los resultados de la espectroscopía (Tabla 3.5) se puede asegurar que la sustancia obtenida de la calcinación de la concha de mejillón es  $\text{CaO}$ , hecho que queda también constatado al observar la imagen del microscopio electrónico la estructura sólida cúbica centrada en caras característica del óxido de calcio (Figura 3.4). En la Figura 3.3 se puede observar la isoterma de adsorción del catalizador en la que se comprueba que el catalizador es macroporoso y por lo tanto, tiene un volumen reducido de microporos (Tabla 3.5) Para evitar posibles contaminaciones del sólido obtenido por  $\text{CO}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}$ , las reacciones se llevaron a cabo inmediatamente después del proceso de calcinación.



**Figura 3.3 :** Difractograma del catalizador antes de su uso



**Figura 3.4 :** Imagen MET del catalizador antes de su uso



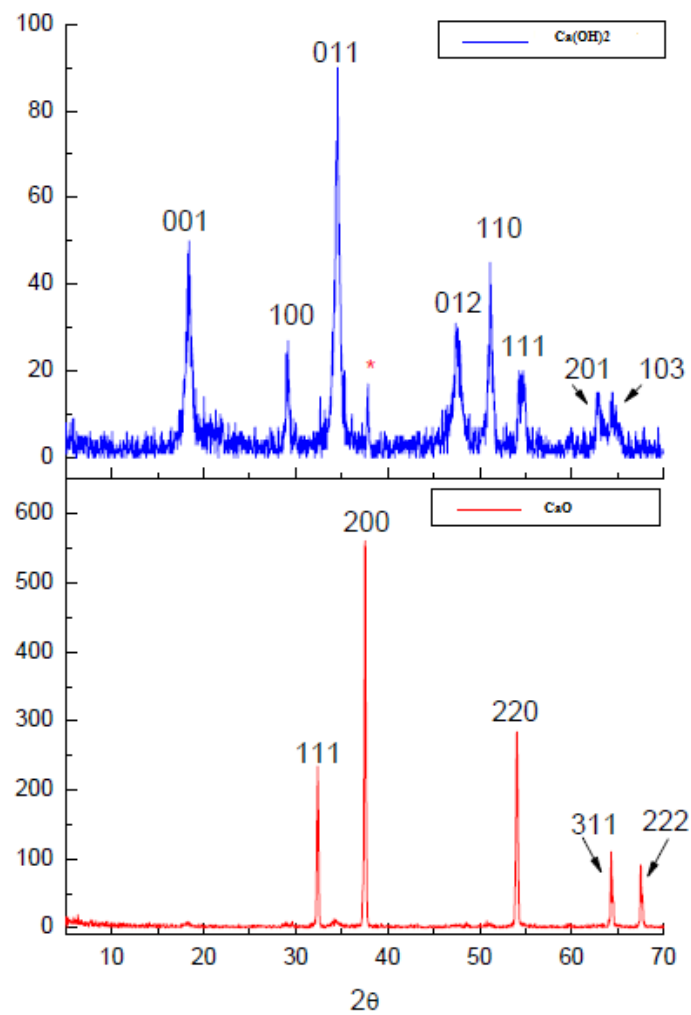
**Figura 3.5:** Isotherma de adsorción del catalizador antes de su uso

**Tabla 3.5:** Método BET y resultados ICP

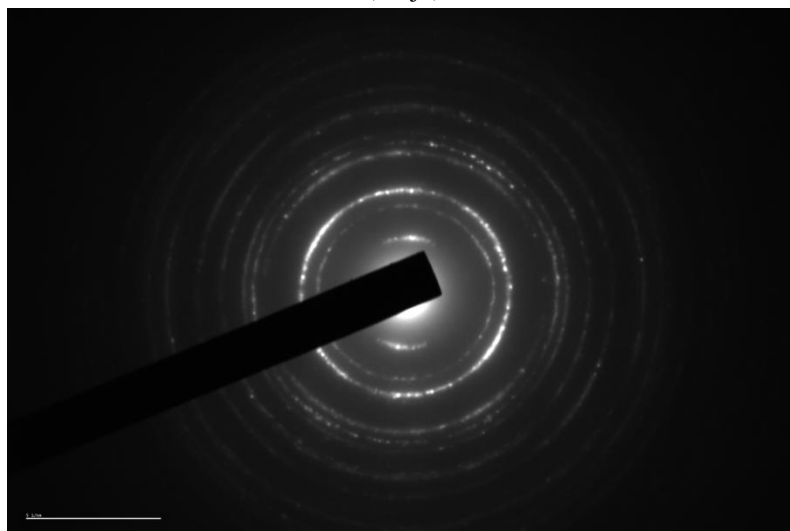
<b>Superficie específica (m<sup>2</sup>/g)</b>	2.16
<b>Volumen Microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.00011
<b>Ca (µg/m)</b>	678000±22000
<b>Mg (µg/m)</b>	2427±514

### 3.3.3.3.2 Caracterización del catalizador después de la metanolisis

Una vez que la reacción ha finalizado, se filtra a vacío el producto de reacción obteniendo una fase sólida filtrada (catalizador usado) y una fase líquida que se depositará al fondo del kitasato (producto de la transesterificación). Se recogió una muestra sólida de catalizador usado para poder analizarla, como en el caso del catalizador antes de su uso, por difracción de rayos X y microscopia electrónica de transmisión. El difractograma obtenido para el catalizador después de ser usado destaca por su diferencia con respecto al obtenido anteriormente (Figura 3.6). Además, en la imagen MET (Figura 3.7) ya no se observa una estructura sólida cúbica centrada en caras, sino que se ha producido un cambio a una estructura hexagonal compacta, característica del  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



**Figura 3.6:** Difractogramas de las muestras de catalizador después de su uso (arriba) y antes de su uso (abajo)



**Figura 3.7:** Imagen MET del catalizador después de su uso

### **3.3.4 Productos químicos auxiliares**

Los reactivos químicos auxiliares empleados en esta investigación han sido disolventes orgánicos para llevar a cabo la cristalización del producto de transesterificación del aceite de Jojoba y los disolventes involucrados en el tratamiento y preparación de muestras para la cromatografía de gases y demás equipos experimentales.

Para el estudio del proceso de cristalización para la obtención de alcoholes jojobílicos se han utilizado los disolventes hexano y dietiléter suministrados por la empresa SIGMA ALDRICH.

Para la cuantificación de los ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos por cromatografía de gases se prepararon muestras estándar a partir de los compuestos puros suministrados por SIGMA ALDRICH.

Los gases empleados en el sistema de análisis cromatográfico han sido helio como gas portador y aire e hidrógeno en el detector. Todos los gases usados para la cuantificación de especies por cromatografía de gases han sido suministrados por PRAXAIR.

## **3.4 Descripción de los métodos analíticos empleados**

Entre las técnicas analíticas conocidas la que mejores resultados proporciona a la hora de la determinación, tanto cualitativa como cuantitativa de los reactivos y productos objeto de este estudio es la cromatografía de gases cuya fiabilidad está totalmente demostrada. Por otra parte, se desarrollaron métodos analíticos no cromatográficos para evaluar la calidad del biocombustible obtenido a partir de la reacción de transesterificación. Estas técnicas analíticas englobaron estabilidad a la oxidación, acidez, índice de yodo, humedad, densidad, punto de inflamación, índice de cetano y pruebas en frío (POFF, CP, PP).

### **3.4.1 Cromatografía de gases (GC)**

El análisis cuantitativo y el seguimiento con el tiempo de reacción de las especies químicas presentes en el sistema de reacción se ha llevado a cabo mediante Cromatografía gas-sólido. La cuantificación de las especies se ha determinado a través

de la técnica del patrón interno y los análisis se han realizado en el cromatógrafo de gases Hewlett-Packard 5890 Series II asociado a un integrador 3396 A.

A través del análisis cromatográfico se han determinado las concentraciones de metilésteres (FAME), diglicéridos, monoglicéridos, triglicéridos, ésteres de jojoba y alcoholes jojobílicos. Las concentraciones de metanol y de glicerina se pueden determinar a partir de las anteriores mediante balances de materia.

Este método también se ha utilizado en la determinación del contenido de FAME, monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos para el control de calidad del biocombustible mediante la norma UNE EN 14214.

#### 3.4.1.1 Elección de la columna

Las columnas de tipo capilar o semicapilar son las más adecuadas para este tipo de análisis ya que además de ser muy versátiles permiten trabajar con flujos gaseosos relativamente elevados lo que da lugar a mejoras considerable en la transferencia de material existente entre la fase móvil y la fase estacionaria de la columna. Este hecho mejora la obtención de picos más simétricos y por tanto en una mejora de la cuantificación de las sustancias implicadas en el estudio. La columna utilizada es una columna capilar de sílice fundida con un contenido de un 5% en fenilmetilsilicona (Hewlett Packard HP-5MS). En la tabla 3.6 se detallan las características más importantes de la columna utilizada.

**Tabla 3.6 :** Características de la columna cromatográfica

<b>Material</b>	Sílice fundida con un 5% de fenilmetilsilicona
<b>Diámetro interno</b>	0,31 mm
<b>Longitud</b>	12 m
<b>Espesor película</b>	0.71 $\mu$ m
<b>Polaridad</b>	no polar
<b>Temperatura máxima de operación</b>	325 °C

#### 3.4.1.2 Condiciones de operación

Las condiciones de operación para el análisis cromatográfico dependen de las especies a analizar y de las propiedades físico-químicas de las mismas. En la tabla 3.7 se detallan las condiciones de análisis empleadas en el cromatógrafo de gases y en la

tabla 3.8 se recoge el programa de temperaturas empleado. Tanto para el caso de la reacción de transesterificación con aceite de soja como con aceite de jojoba las condiciones de análisis del cromatógrafo como el programa de temperaturas fueron análogas.

**Tabla 3.7 :** Condiciones de operación

<b>Temperaturas</b>	Portal inyección	325 °C
	Detector (FID)	
<b>Gas Portador</b>	Naturaleza	Helio
	Caudal	1ml/min
	Presión	5 p.s.i
<b>Muestra introducida</b>	Sistema de inyección	Splitless (50 s)
	Concentración	1 µl
	Duración análisis	25-40 min
	Naturaleza	Aire
	Presión	34 Psi
	Caudal	300 ml/min
<b>Gases detector</b>	Naturaleza	Hidrógeno
	Presión	18 psi
	Caudal	30 ml/min
	Naturaleza	Helio
	Caudal	60 ml/min

Para la cuantificación de las especies se utilizó la metodología del patrón interno en la que se empleó entre 0,008-0,0012 g de octanoato de n-octilo como patrón interno y entre 0,0045-0,0055 de las muestras a analizar. El disolvente que se ha empleado tanto en los patrones como en las muestras a analizar ha sido disulfuro de carbono (1,8 g).

**Tabla 3.8 :** Programa de temperatura de operación

<b>Muestra</b>	<b>Aceite -Biodiesel</b>
<b>Temperatura inicial</b>	130
<b>Tiempo inicial</b>	1 min
<b>Rampa de temperatura 1</b>	2 °C/min
<b>Temperatura final 1</b>	160 °C
<b>Tiempo final 1</b>	0 min
<b>Velocidad de calentamiento 2</b>	30 °C/min
<b>Temperatura final 2</b>	320
<b>Tiempo final 2</b>	10 min

### 3.4.1.3 Identificación de sustancias

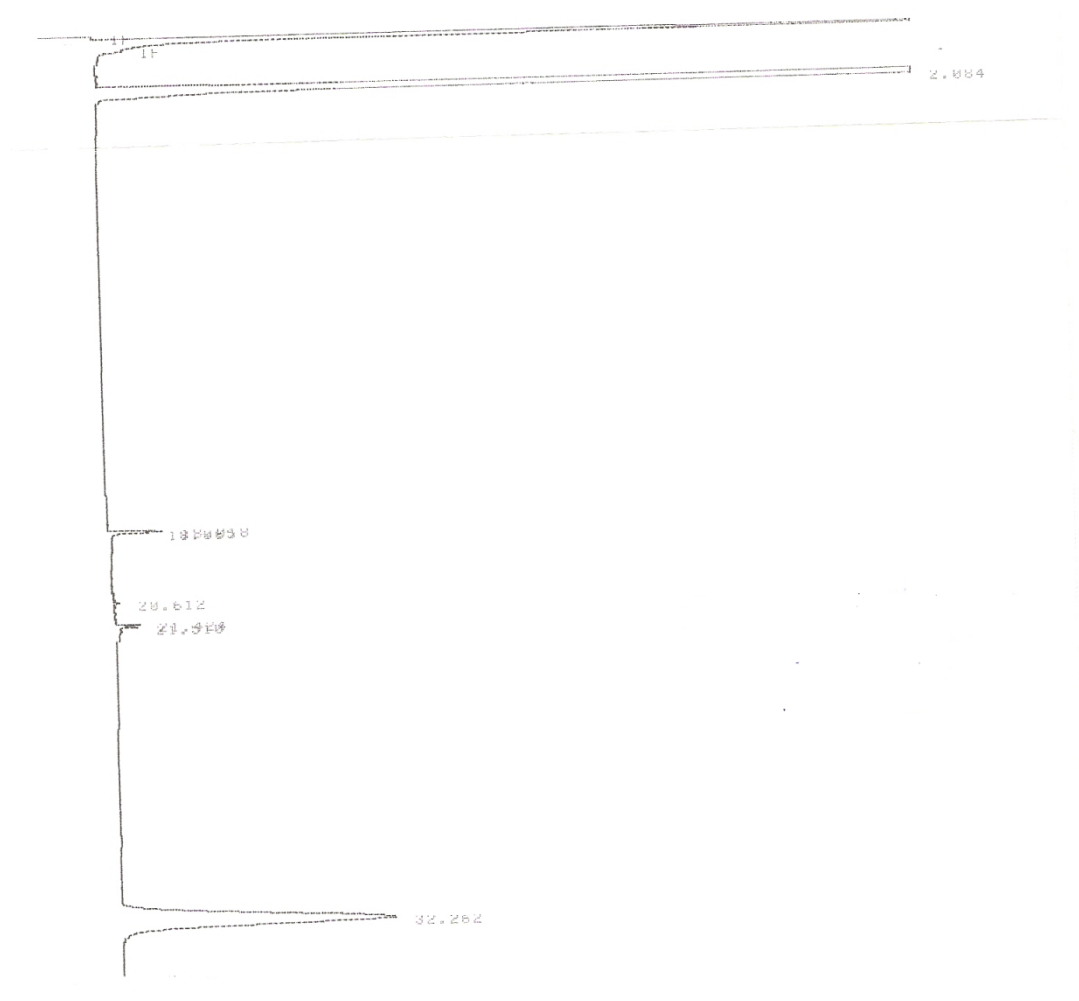
Para la identificación y posterior cuantificación de las sustancias involucradas en la transesterificación de aceite de soja y de aceite de Jojoba se utilizaron distintas mezclas estándares. Estas mezclas estándares se utilizaron a partir de productos comerciales puros (SIGMA ALDRICH) y de productos sintetizados en el laboratorio. Las mezclas estándares que se utilizaron fueron las siguientes:

- Mezclas triglicéridos: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y trioleína comercial pura. Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de los triglicéridos presentes en el biodiesel de soja.
- Mezclas diglicéridos: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y dioleína comercial pura. Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de los diglicéridos presentes en el biodiesel de soja.
- Mezclas monoglicéridos: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y monoleína comercial pura. Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de los monoglicéridos presentes en el biodiesel de soja.
- Mezclas ésteres metílicos: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y oleato de metilo comercial puro. Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de los ésteres metílicos presentes en el biodiesel de soja.
- Mezclas aceite de jojoba: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y aceite de jojoba comercial (JOJOBA ISRAEL). Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de aceite de jojoba presente en la el aceite de jojoba transesterificado.
- Mezclas alcoholes de jojoba: Esta mezcla contiene octanoato de n-octilo (patrón interno) y alcoholes de jojoba puros (Sintetizados en el laboratorio). Estas mezclas sirvieron para la posterior cuantificación de alcoholes de jojoba presentes en la el aceite de jojoba transesterificado.

En las figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 y 3.13 se pueden observar los cromatogramas correspondientes a mezclas de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos, ésteres metílicos, aceite de jojoba y alcoholes de jojoba respectivamente. Además, en las tablas 3.9, 3.10.3.11, 3.12, 3.13 y 3.14 se detallan las



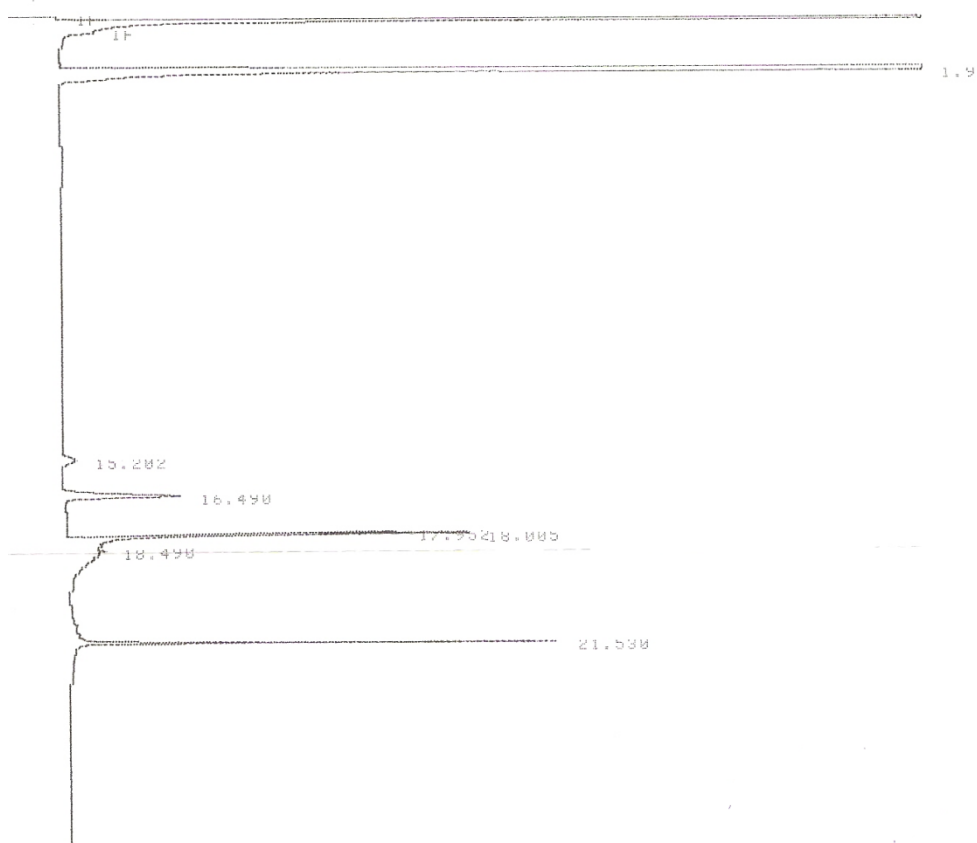
sustancias que corresponden a cada pico cromatográfico junto con sus tiempos de retención.



**Figura 3.8:** Cromatograma de la mezcla estándar de triglicéridos

**Tabla 3.9 :** Identificación de la mezcla de triglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado

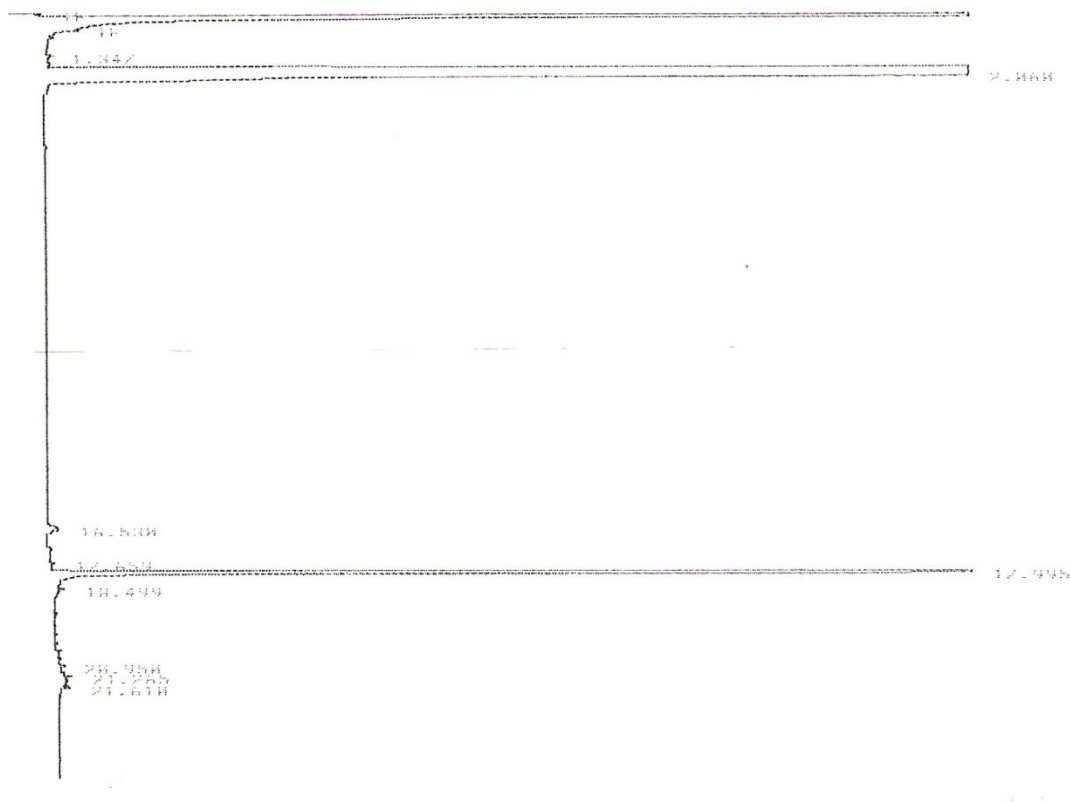
Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.004	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	18.705	1,2-Dioleína
4	20.612	1,3-Dioleína
5	20.510	1,3-Dioleína
6	32.262	Trioleína



**Figura 3.9:** Cromatograma de la mezcla estándar de diglicéridos

**Tabla 3.10 :** Identificación de la mezcla de diglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado

Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	1.980	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	15.202	Ácido graso libre
4	16.490	Ácido graso libre
5	18.005	1,2-Dioleína
6	21.530	1,3-Dioleína



**Figura 3.10:** Cromatograma de la mezcla estándar de monoglicéridos

**Tabla 3.11 :** Identificación de la mezcla de monoglicéridos en el programa de temperaturas seleccionado

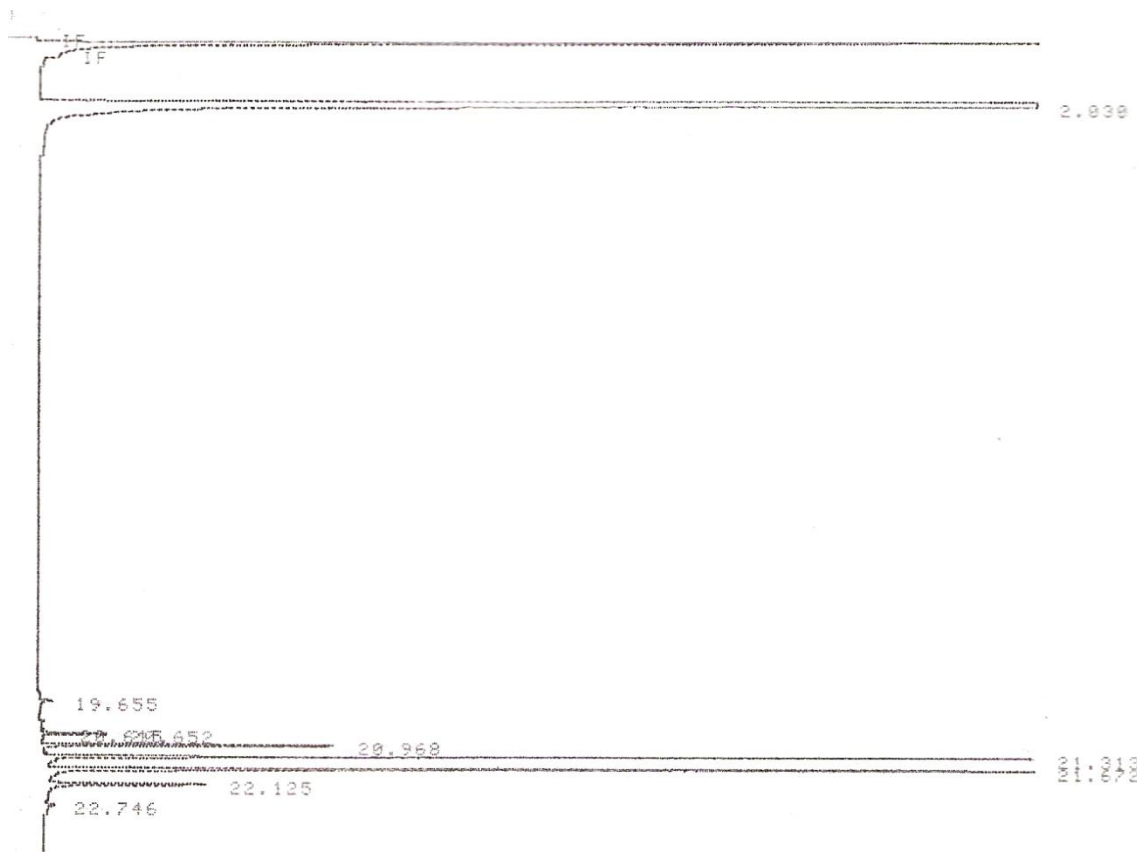
Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.060	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	16.530	Ácido graso libre
4	17.995	Monoleína
5	18.449	1,2- Dioleína
6	20.950-21.610	1,3-Dioleína



**Figura 3.11:** Cromatograma de la mezcla estándar de ésteres metílicos

**Tabla 3.12:** Identificación de la mezcla de ésteres metílicos en el programa de temperaturas seleccionado

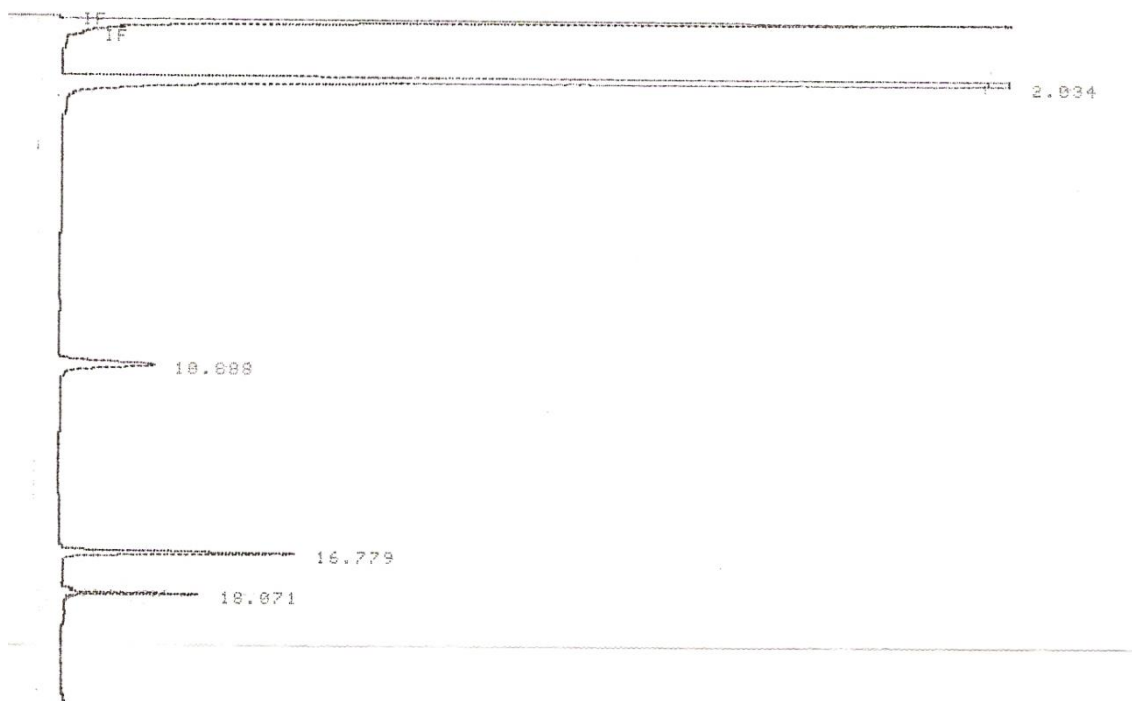
Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.007	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	6.957	Oleato de metilo



**Figura 3.12:** Cromatograma de la mezcla estándar de aceite de jojoba

**Tabla 3.13:** Identificación de la mezcla de aceite de jojoba en el programa de temperaturas seleccionado

Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.030	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	19.655	Ester C <sub>34</sub>
4	20.625	Ester C <sub>36</sub>
5	20.968	Ester C <sub>38</sub>
6	21.313	Ester C <sub>40</sub>
7	21.672	Ester C <sub>42</sub>
8	22.125	Ester C <sub>44</sub>
9	22.746	Ester C <sub>46</sub>



**Figura 3.13:** Cromatograma de la mezcla estándar de alcoholes de jojoba

**Tabla 3.14:** Identificación de la mezcla de alcoholes de jojoba en el programa de temperaturas seleccionado

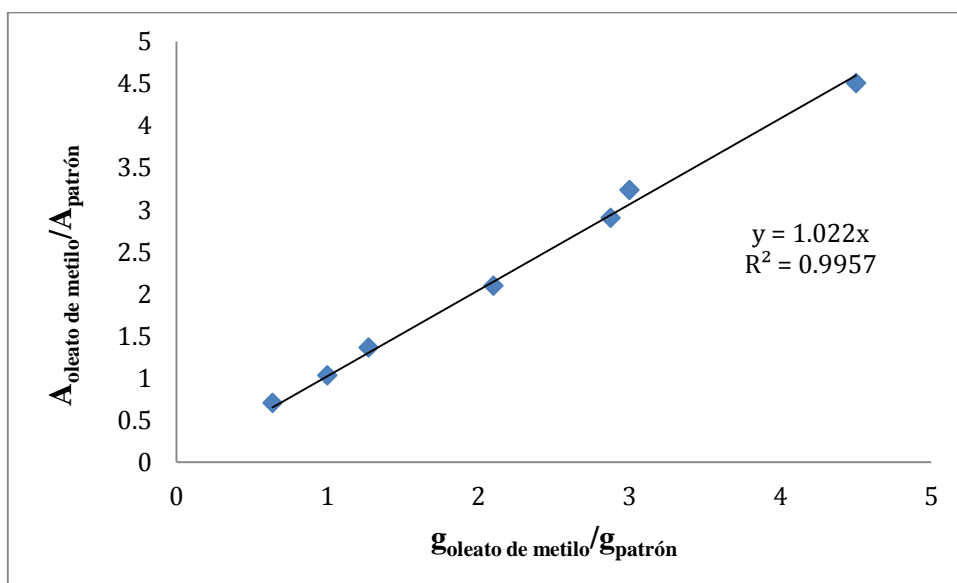
Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.034	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	10.888	Cis-Eicos-11-enol
4	16.779	Cis-Docos-13-enol
5	18.071	Cis-Tetracos-15-enol

#### 3.4.1.4 Cuantificación de las especies

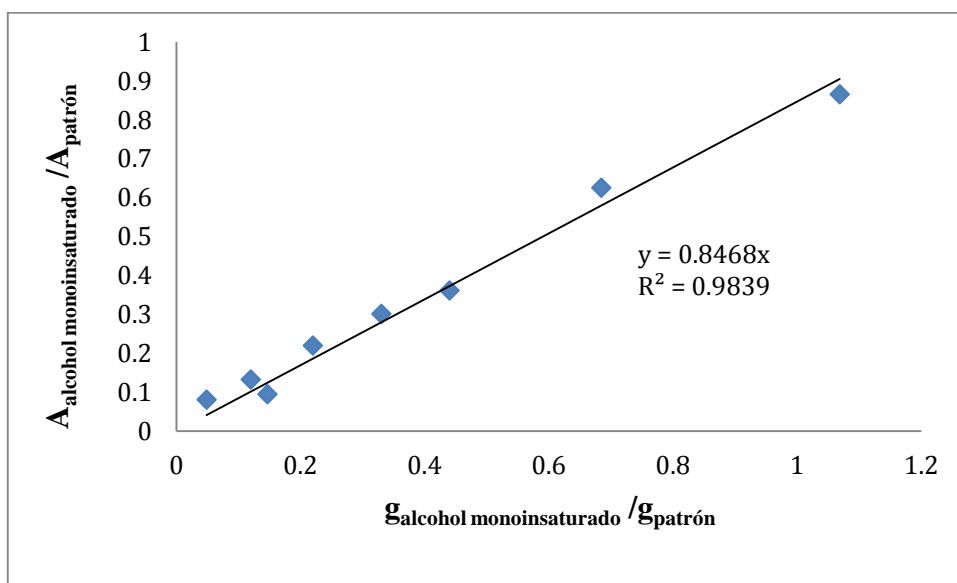
Debido a la necesidad de cuantificar las especies existentes en el medio de reacción, una vez identificadas dichas especies, así como sus correspondientes tiempos de retención se ha procedido al cálculo de los calibrados de los ésteres metílicos, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, aceite de jojoba y alcoholes jojobílicos.

Estos calibrados se han obtenido relacionando la razón entre el peso de los productos y el peso de la sustancia patrón, con la razón de las áreas de los productos y la sustancia patrón correspondiente a dichos pesos, cuyo valor se ha mantenido dentro del intervalo que cabe ser esperado para cada una de las muestras de reacción.

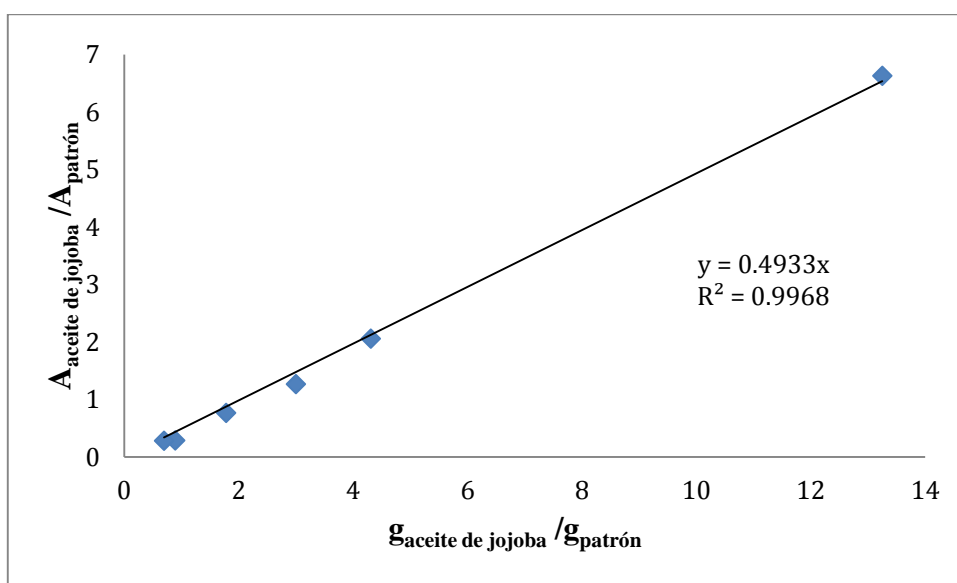
Los calibrados obtenidos para cada éster metílico y para los alcoholes de jojoba fueron prácticamente iguales respectivamente, por lo que se pueden referir todos los cálculos del FAME al oleato de metilo (Figura 3.14) y de los alcoholes de jojoba al 11-eicosenol (Figura 3.15). Por otra parte, el calibrado de aceite de Jojoba se encuentra en la Figura 3.16.



**Figura 3.14:** Calibrado de Oleato de metilo

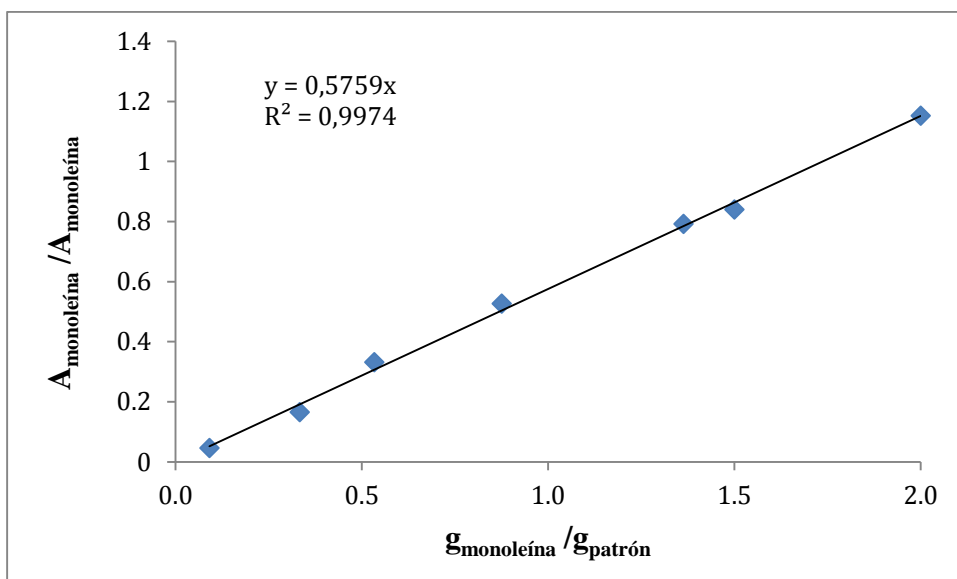


**Figura 3.15:** Calibrado de Alcoholes monoinsaturados



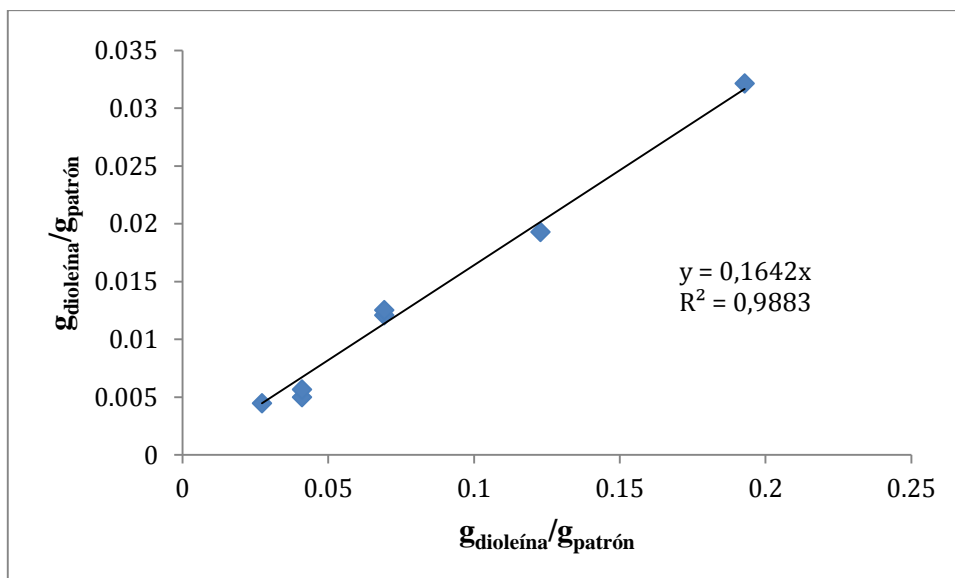
**Figura 3.16:** Calibrado de Aceite de Jojoba

De la misma forma los calibrados de cada uno de los monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos fueron muy similares entre sí por lo que se pueden referir a la monoleína (Figura 3.17), dioleína (Figura 3.18) y trioleína (Figura 3.19) respectivamente.

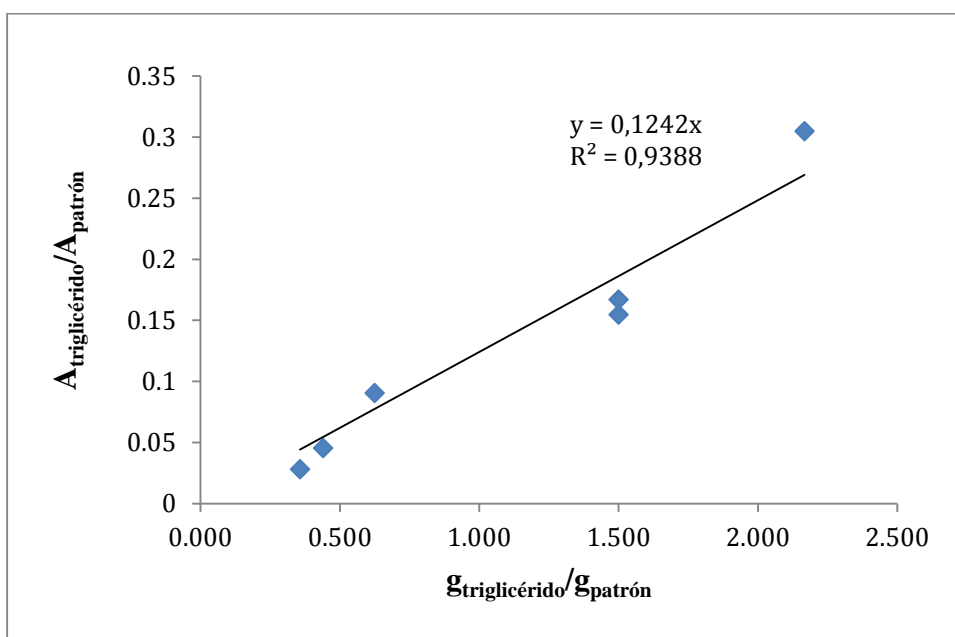


**Figura 3.17:** Calibrado de monoleína





**Figura 3.18:** Calibrado de dioleína

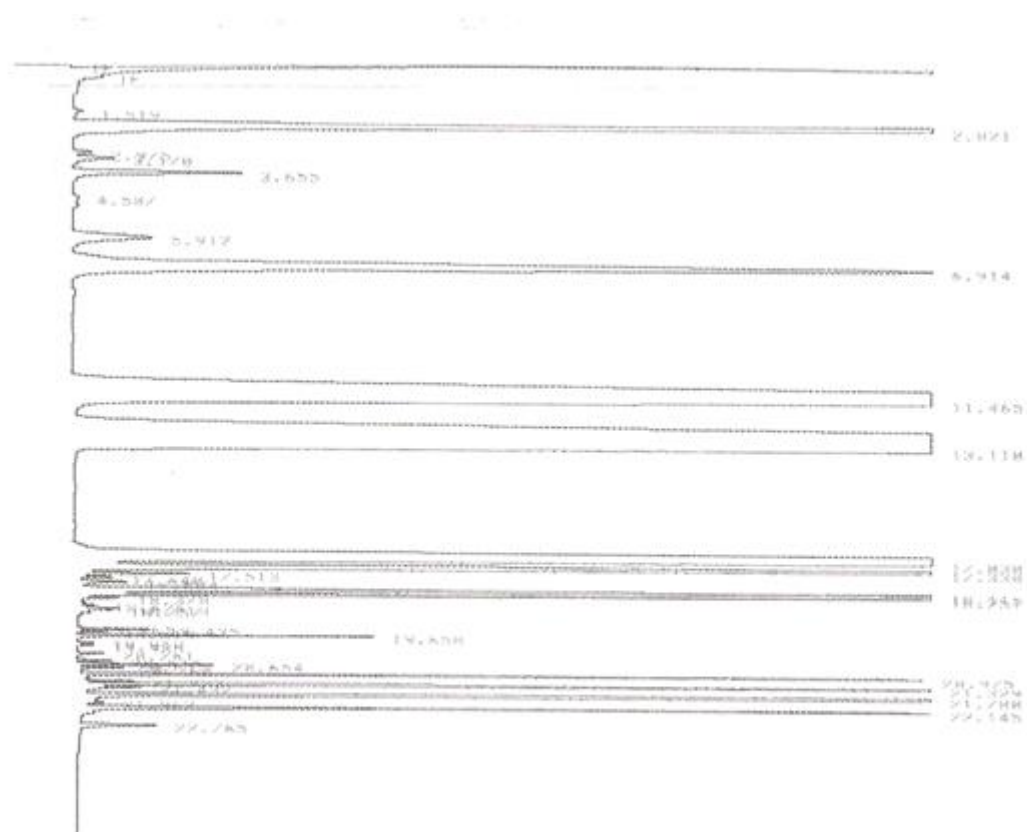


**Figura 3.19:** Calibrado de Trioleína

### 3.4.1.5 Análisis de las muestras de reacción

Una vez que las mezclas estándares han sido preparadas y cuantificadas mediante el método del patrón interno y las sustancias involucradas en la metanolisis del aceite de jojoba y de soja identificadas el siguiente paso es el análisis de las muestras recogidas a distintos tiempos de reacción.

En la Figura 3.20 y 3.21 se muestran los cromatogramas típicos de la metanolisis del aceite de jojoba y del aceite de soja respectivamente. A su vez en las Tablas 3.15 y 3.16 se recogen los picos obtenidos en el análisis, los nombres de los compuestos para cada pico identificado y los tiempos de retención asociados a cada compuesto.



**Figura 3.20:** Cromatograma típico del producto de la metanolisis del aceite de jojoba

**Tabla 3.15:** Tiempos de retención y compuestos: metanolisis de aceite de jojoba

<b>Pico</b>	<b>Tiempo de retención (min)</b>	<b>Nombre del compuesto</b>
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.021	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	2.975	Miristato de metilo
4	3.170	Palmitato de metilo
5	3.655	Palmitoleato de metilo
6	5.912	Estereato de metilo
7	6.914	Oleato de metilo
8	11.465	11-Eicosenol
9	13.110	Eicosanoato de metilo
10	17.030	13-Docosenol
11	17.330	Docosenoato de metilo
12	18.125	15-Tetracosenol
13	18.254	Tetracosanoato de metilo
14	19.650	Ester C <sub>34</sub>
15	20.260	Ester C <sub>36</sub>
16	20.975	Ester C <sub>38</sub>
17	21.329	Ester C <sub>40</sub>
18	21.700	Ester C <sub>42</sub>
19	22.140	Ester C <sub>44</sub>
20	22.265	Ester C <sub>46</sub>



**Tabla 3.16:** Tiempos de retención y compuestos: metanolisis de aceite de soja

Pico	Tiempo de retención (min)	Nombre del compuesto
1	-	CS <sub>2</sub>
2	2.008	Patrón: Octanoato de n-octilo
3	2.699	Palmitato de metilo
4	6.250	Estereato, oleato y linoleato de metilo
5	7.831	Linolenato de metilo
6	16.510	Monopalmitato de glicerol
7	16.690	Monoestereato de glicerol
8	17.490	Monoleato de glicerol
9	17.969	Monolinoleato de glicerol
10	18.535	Monolinolenato de glicerol
11	20.757	Dipalmitato de glicerol
12	21.277	Diestereato de glicerol
13	21.576	Dioleato, dilinoleato y dilinolenato de glicerol
14	27.005	Tripalmitato de glicerol
15	29.192	Triglicérido mixto
16	31.962	Triestereato, trioleato, trilinoleato y trilinolenato de glicerol

### 3.4.2 Análisis Convencionales del biodiesel

Aparte de la cromatografía de gases para identificar y cuantificar las especies presentes en el medio de reacción también se llevaron a cabo análisis para determinar la calidad de los ésteres metílicos de ácidos grasos para ser utilizados como combustible. Estos análisis fueron: humedad, índice de acidez, índice de yodo, viscosidad cinemática, estabilidad a la oxidación, punto de niebla (CP), punto de congelación (PP), punto de obstrucción de filtro frío (POFF), índice de cetano e punto de inflamación

#### 3.4.2.1 Humedad

##### 3.4.2.1.1 Fundamento

La prueba de humedad indica el porcentaje de agua que hay en el biodiesel y es un indicador de que se ha realizado correctamente la destilación de dicho biodiesel. El contenido en agua debe ser bajo ya que un alto porcentaje en los motores de combustión diésel daña gravemente los inyectores, causa corrosión en los tanques, provoca el desarrollo de hongos, algas, bacterias y reduce la eficiencia y rendimiento del combustible.

### 3.4.2.1.2 Interferencias

El agua se encuentra en cualquier sitio y puede estar en contacto con la muestra por diferentes vías. Las sustancias higroscópicas, ya sean sólidas o líquidas, pueden absorber humedad y por lo tanto incrementar su contenido en agua, incluso si la adsorción de agua es superficial. También debe tenerse cuidado a la hora de la toma de muestra, no debe tomarse de la superficie, ya que es donde existe más humedad, y de esa forma no se trataría de una muestra representativa.

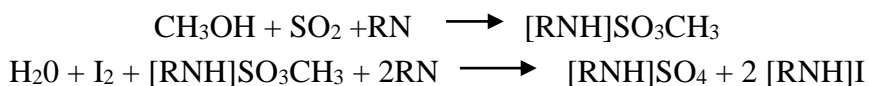
### 3.4.2.1.3 Metodología

Para la determinación del contenido en agua se utiliza el método de Karl-Fisher en el dispositivo Titrino 702 (Figura 3.22). Este método determina el contenido real de agua en sustancias como son las grasas y aceites por titulación con el reactivo Karl-Fisher, el cual reacciona cuantitativamente con el agua, pero puede ser utilizado también para la determinación de la humedad del Biodiesel.



**Figura 3.22:** Titrino 702-S/M

Las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



La segunda ecuación es la reacción de óxido-reducción propiamente dicha. El anión del ácido metilsulfónico es oxidado a metilsulfato y el yodo reducido a yoduro. Esta reacción es instantánea y consume una molécula de agua por molécula de yodo. La

primera ecuación produce un producto intermedio de dióxido de azufre. Este último forma con el alcohol (habitualmente metanol) un éster, el anión del ácido metilsulfónico  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , que es rápidamente neutralizado por la base. Esta reacción es de equilibrio, constituye un factor limitante e impone su velocidad a la reacción de Karl Fischer. Es decir, la velocidad depende esencialmente de la base utilizada.

La primera condición para respetar la estequiometría de la reacción de Karl Fischer es, por lo tanto, la presencia de un alcohol adecuado, que permitirá la completa esterificación del dióxido de azufre. El metanol es el disolvente preferido. El curso de la reacción es estequiométrico y rápido. La mayoría de las muestras se disuelven rápidamente y proporciona una indicación del punto final sensible y fiable. A menudo el metanol se mezcla con otros disolventes aunque debe asegurarse un contenido mínimo del 25%.

Para el caso de sustancias de naturaleza grasa, el cloroformo es un buen disolvente, y puede ser utilizado mezclado con metanol, siempre que el contenido en metanol sea normalmente del 50% y como mínimo del 25%. La utilización de cloroformo puro no está recomendada ya que cambia la estequiometría de la reacción de KF.

La base permite la neutralización y estabilización del producto intermedio de la reacción ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ ). Por lo tanto no participa en la reacción química, limitándose su trabajo a actuar como una sustancia tampón. La base que se emplea es el Imidazol, que tiene gran afinidad por el anión  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ , y estabiliza el pH en el rango óptimo de 5-7, además permite desplazar el equilibrio de la primera reacción, completamente a la derecha, consiguiéndose de este modo la máxima velocidad con un punto final perfectamente estable. Así se obtienen resultados muy reproducibles.

Para que la muestra sea representativa, el agua que contenga debe estar distribuida de una manera homogénea en toda la muestra, para lo que se requiere agitar previamente la muestra. Si se tratara de una muestra heterogénea, habría que tomar más cantidad de muestra, disolver y añadir alícuota

Es necesario saber el agua que se espera que contenga la muestra a analizar, pues de ello depende la cantidad de muestra que se debe tomar para hacer el análisis, consultar la tabla 3.17.

**Tabla 3.17:** Valor esperado de humedad vs peso de muestra

VALOR ESPERADO (%)	PESO MUESTRA (g)
100	0,05
10	0,5
1	5
0,1	10
0,01	10
0,01	10
0,001	20

### 3.4.2.2 Índice de acidez

#### 3.4.2.2.1 Fundamento

La acidez mide el contenido de ácidos grasos libres que están presentes en el biodiesel. Dicho valor depende de la materia prima y del proceso de producción. El biodiesel de buena calidad debe tener poca acidez ya que valores altos provocan corrosión en diversas partes del motor y aumento de la velocidad de degradación del biodiesel

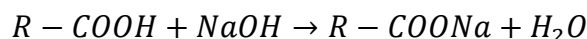
#### 3.4.2.2.2 Interferencias

La presencia de ácidos grasos libres en una muestra, se atribuye en parte a las reacciones de hidrólisis y en parte a las reacciones de polimerización, debido a los grupos carboxílicos presentes en estos últimos. No obstante, la contribución a la acidez de este último grupo de compuestos es muy reducida.

#### 3.4.2.2.3 Metodología

La acidez se determina mediante una valoración ácido-base con NaOH, que satura los ácidos grasos. Para ello se utiliza el dispositivo Titrino 702-S/M (Figura 3.22). Dicho etanol se neutraliza previamente con sosa para disminuir la interferencia en el método utilizando fenolftaleína como indicador. Antes de realizar las mediciones se procede al calibrado del electrodo con disoluciones tampón de pH 4 y 7. Se realiza la valorización ácido-base con hidróxido sódico, expresada en la ecuación





Según el rango de ácidos grasos esperado se debe preparar una disolución de NaOH de una concentración u otra, consultar la tabla 3.18:

**Tabla 3.18:** Fuerza de álcali vs porcentaje de ácidos grasos

<b>RANGO DE ÁCIDOS GRASOS (%)</b>	<b>MUESTRA (g)</b>	<b>ALCOHOL (ml)</b>	<b>FUERZA ÁLCALI</b>
0,00 A 0,2	56,4 ± 0,2	50	0,1 N
0,2 A 1,0	28,2 ± 0,2	50	0,1 N
1,0 A 30,0	7,05 ± 0,05	75	0,25 N
30,00 A 50,00	7,05 ± 0,05	100	0,25 N / 1,0 N
50,00 A 100	3,525 ± 0,001	100	1,0 N

Se neutraliza el etanol con disolución de hidróxido sódico 0,1 N. Se disuelven los gramos de biodiesel pesados, en 50 ml del etanol neutralizado, se añaden 2 ml de fenolftaleína y se valora con la disolución de hidróxido sódico, en el equipo automático Titrino 702 S/M

### 3.4.2.3 Índice de yodo

#### 3.4.2.3.1 Fundamento

El índice de yodo indica el grado de insaturación (dobles enlaces) del biodiesel. Este valor depende exclusivamente de la materia prima. Valores altos indican gran presencia de dobles enlaces, lo que favorece procesos de polimerización y de hidrólisis. (Demirbas, 2008)

#### 3.4.2.3.2 Interferencias

Además de los dobles enlaces de los ácidos grasos insaturados, se determinarán también las sustancias acompañantes insaturadas, por ejemplo, los esteroides. La reacción de adición del monoclóruo de yodo a los dobles enlaces, se lleva a cabo en

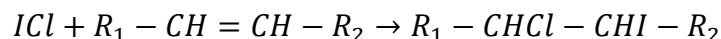
oscuridad, para evitar que se produzcan reacciones laterales de radicales inducidos por la luz, y con ello un gasto aparente de halógeno mayor.

### 3.4.2.3.3 Metodología

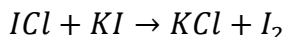
El método recibe distintos nombres dependiendo del reactivo empleado, en el caso de emplear ICl, se trataría del método de Wijs y si se emplea IBr, se llevaría a cabo el método de Hanus. En este caso, la determinación del índice de yodo se realiza con el primero.

La adición de halógenos a los dobles enlaces depende de la constitución y configuración de los compuestos insaturados, del tipo de halógeno y de disolvente, así como de las condiciones externas. La reacción no es cuantitativa, por ello, para que los resultados sean reproducibles, hay que establecer exactamente unas condiciones de trabajo estandarizadas e indicar la metodología utilizada.

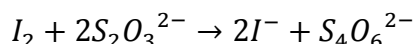
La grasa disuelta o el aceite, se hace reaccionar con monoclóruo de yodo en exceso. La cantidad de monoclóruo de yodo que no se adiciona a los dobles enlaces oxida una disolución de yoduro potásico a yodo, y éste se determina por valoración con una disolución de tiosulfato sódico. Las reacciones que se llevan a cabo, pueden verse a continuación:



Para detener la reacción se añaden 20 ml de yoduro potásico al 10 % en masa y 100 ml de agua destilada. En esta etapa se forman las moléculas de yodo, a partir del monoclóruo de yodo sin reaccionar.



La reacción de titulación de yodo con tiosulfato se muestra en la ecuación:



La cantidad de muestra necesaria para realizar el análisis depende del índice de yodo esperado como se observa en la tabla 3.19.

**Tabla 3.19:** Valor esperado de índice de yodo vs peso de muestra

<i>INDICE DE YODO</i>	<b>MUESTRA (g)</b>	<b>PRECISION</b>
<3	10,000	± 0,001
3	10,576	± 0,005
5	6,346	± 0,0005
10	3,1730	± 0,0002
20	1,5865	± 0,0002
40	0,7935	± 0,0002
60	0,5288	± 0,0002
80	0,3966	± 0,0001
100	0,3173	± 0,0001
120	0,2644	± 0,0001
140	0,2266	± 0,0001
160	0,1983	± 0,0001
180	0,1762	± 0,0001
200	0,1586	± 0,0001

Se disuelve la muestra en 15 ml de Tetracloruro de carbono y 25 ml del reactivo de Wijs. Se agita suavemente, se tapa y se deja reaccionar en la oscuridad. Según el índice de yodo esperado se deja más o menos tiempo en la oscuridad desde 30 minutos a 2 horas. Para valores inferiores a 150 dejar 1 hora en la oscuridad y 2 horas para los superiores a 150. Transcurrido ese tiempo se añaden 20 ml de la solución de KI al 10%, más 100 ml de agua destilada para parar la reacción. Se valora con el Tiosulfato sódico en el equipo automático Titrino 702 S/M (Figura 3.22).

#### **3.4.2.4 Viscosidad cinemática**

##### **3.4.2.4.1 Fundamento**

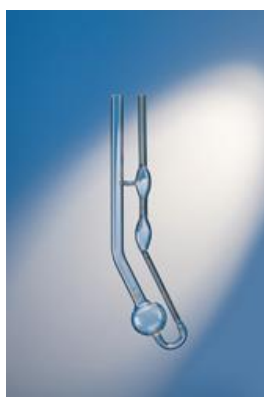
La viscosidad cinemática es una de las propiedades más importante del biodiesel ya que afecta a la operación en el equipo de inyección del motor, especialmente a bajas temperaturas, cuando un aumento de la viscosidad afecta a la fluidez del combustible. La alta viscosidad conduce a una menor atomización del combustible y a una operación menos precisa de los inyectores de combustible. Cuanto menor sea la viscosidad del biodiesel, más fácil es bombearlo y atomizarlo. A medida que la temperatura del combustible aumenta, disminuye su viscosidad.

#### 3.4.2.4.2 Interferencias

Los errores por usar viscosidad cinemática en vez de absoluta, se incrementan con el aumento de la gravedad específica. Las causas de aumento de la gravedad específica son: contaminación con agua, partículas, aceites sintéticos, oxidación, pérdidas por evaporación, contaminación con refrigerantes, alto hollín y anticongelantes. Para evitar errores en las tendencias de viscosidad, es recomendable emplear viscosidad absoluta en vez de cinemática para biodiesel.

#### 3.4.2.4.3 Metodología

El método para determinar la viscosidad del biodiesel consiste en el empleo de un viscosímetro de Cannon Fenske (Figura 3.23).



**Figura 3.23:** Viscosímetro de Cannon Fenske

Este viscosímetro consiste en un tubo capilar calibrado que se utiliza para la medición precisa del flujo entre dos puntos de dicho tubo. El viscosímetro permite medir el tiempo de flujo entre los dos puntos calibrados, bajo la influencia de la gravedad.

La viscosidad se determina a partir de la ecuación, denominada ecuación de Poiseville:

$$Q = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot R^2}{8 \cdot L \cdot \mu}$$

Donde la diferencia de presión se calcula mediante la ecuación:

$$\Delta P = \rho \cdot g \cdot h$$

Y la relación entre el caudal y el tiempo, mediante la ecuación:

$$Q = \frac{V}{t}$$

De esta manera se obtiene la expresión de la viscosidad con la ecuación:

$$\mu = \frac{g \cdot h \cdot R^4 \cdot \rho}{8 \cdot L \cdot V} \cdot t = K \cdot t$$

Donde K es la constante propia del viscosímetro utilizado, con un valor de 0,36269 mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>. La reacción de transesterificación suele reducir la viscosidad de un factor de aproximadamente ocho

### **3.4.2.5 Estabilidad a la oxidación**

#### **3.4.2.5.1 Fundamento**

El estudio de la estabilidad del biodiesel puede hacerse desde distintos puntos de vista. Se puede estudiar el comportamiento del biodiesel bajo condiciones de almacenamiento controladas: luz-oscuridad, temperatura, material del contenedor, humedad, etc, y se consideran los parámetros que indican su estado de oxidación (Peróxidos, Saponificación, Acidez, Viscosidad...). Es decir, que se puede estudiar la evolución que tiene el biodiesel con el tiempo, en distintas condiciones, y como afectan estas condiciones a su estabilidad.

Los problemas que pueden surgir durante largos periodos de almacenamiento son, básicamente dos:

- Degradación hidrolítica
- Degradación oxidativa

La degradación hidrolítica consiste en la hidrólisis del metiléster en presencia de agua, también puede estar influenciado por un contenido inicial de ácido, que tiene un efecto catalítico. Por otro lado, un biodiesel con alto contenido en productos intermedios de reacción (mono- y diglicéridos), tiene una mayor tendencia a absorber agua.

La degradación oxidativa, hace que los hidroperóxidos se oxiden a productos secundarios, ésta reacción se ve influenciada por distintos factores, como son:

- Naturaleza del aceite original (en términos de dobles enlaces).
- Presencia de hidroperóxidos y antioxidantes naturales.

- Presencia de agentes pro-oxidantes (como la luz ultravioleta y algunos metales).
- La temperatura y el aire.

En este caso, se va a utilizar el método Rancimat, que consiste en medir la estabilidad a la oxidación acelerada de las muestras en unas determinadas condiciones.

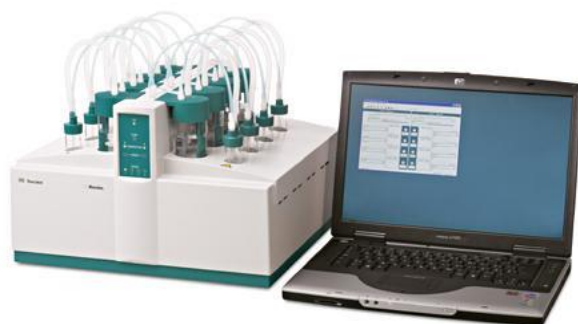
#### **3.4.2.5.2 Interferencias**

Una contaminación del material de vidrio (agua, jabón, acetona, polvo...) y trazas de metales causará una oxidación acelerada

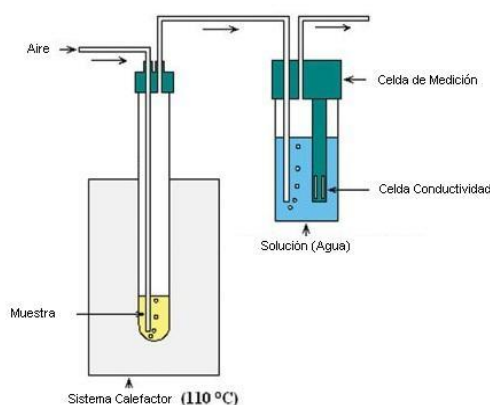
#### **3.4.2.5.3 Metodología**

La estabilidad a la oxidación se determina en el equipo descrito en la Figura 3.24. La oxidación es lenta, hasta que se vence la resistencia, momento en el cual se acelera la oxidación y se lleva a cabo rápidamente. La duración del periodo antes de que se dé esta oxidación acelerada, es la medida de la resistencia a la oxidación y se conoce comúnmente como *periodo de inducción*.

Se hace pasar una caudal de aire purificado (10 L/h.) a través de la muestra (3 gr.), que se tiene en un baño con termostato (110 °C). El aire efluente de la muestra, se hace pasar por un recipiente que contiene agua desionizada (Figura 3.25). Se monitoriza continuamente la conductividad del agua. El sistema indica la finalización del *período de inducción* cuando la conductividad empieza a aumentar rápidamente. Este aumento acelerado está causado por la disociación de los ácidos carboxílicos volátiles generado durante el proceso de oxidación y absorbidos por el agua. El *período de inducción* se define como el punto de cambio máximo de la tasa de oxidación, o matemáticamente como el máximo de la segunda derivada de la conductividad con respecto al tiempo.



**Figura 3.24:** Dispositivo Rancimat



**Figura 3.25:** Esquema RANCIMAT

### 3.4.2.6 Punto de niebla (CP)

#### 3.4.2.6.1 Fundamento

En el control de calidad de gasóleos, biocombustibles y mezclas, es muy importante conocer el comportamiento de éstas sustancias a bajas temperaturas, especialmente en lo referente a la fluidez y filtrabilidad. Para ello, se realizan distintos tipos de test, basados básicamente en el mismo fundamento, en este caso “Cloud Point” o punto de niebla corresponde a la temperatura a la cual en una muestra translúcida, aparecen los primeros cristales del proceso de congelación (apareciendo una nebulosidad o turbidez).

Para garantizar la temperatura de operación de éstos combustibles, en las épocas de invierno, es necesario conseguir que los parámetros anteriores, tengan el valor más bajo posible, es decir, que los efectos descritos, ocurran a la temperatura más baja posible, para ello se recurre a la adición de aditivos, (que consiguen que se formen cristales más pequeños y compactos que en el filtro forman una torta permeable que

permite que fluya el combustible), o al tratamiento de winterización, (provocar previamente, la formación de cristales para eliminarlos y evitar así, su posterior aparición). En el caso del biodiesel otra alternativa consiste en mezclar biodiesel en distintas proporciones con diésel convencional, ya que éste último, tiene mejor comportamiento a bajas temperaturas.

#### **3.4.2.6.2 Interferencias**

No se encontraron

#### **3.4.2.6.3 Metodología**

Para llevar a cabo este análisis se utiliza el dispositivo CPP 97-2 de ISL (Figura 3.26) que también se emplea para el análisis del punto de congelación y para el punto de obstrucción a filtro frío.



**Figura 3.26:** Dispositivo CPP 97-2 de ISL

#### **3.4.2.7 Punto de congelación (PP)**

##### **3.4.2.7.1 Fundamento**

El punto de congelación (Pour Point) indica la mínima temperatura a la que un fluido puede seguir fluyendo en buenas condiciones, es decir, puede seguir siendo



bombeado. Generalmente el biodiesel tiene unos altos CP y PP comparado con el diésel convencional.

#### **3.4.2.7.2 Interferencias**

No se encontraron

#### **3.4.2.7.3 Metodología**

Para llevar a cabo este análisis se utiliza el dispositivo CPP 97-2 de ISL (Figura 3.26) que se mencionó anteriormente.

#### **3.4.2.8 Punto de obstrucción a filtro frio (POFF)**

##### **3.4.2.8.1 Fundamento**

El punto de obstrucción a filtro frio es un valor de los límites de operatividad a bajas temperaturas del biodiesel y tienen mucha importancia para el transporte y almacenaje del combustible. A mayor longitud de las cadenas saturadas de ésteres de ácidos grasos y menor insaturación, menor será la operatividad del biodiesel a baja temperatura. El valor de POFF depende de la materia prima (distribución de ácidos grasos del aceite/grasa de partida) y del proceso de producción (impurezas mecánicas). El valor que marca la Norma EN 14214 depende del país y de la estación del año.

##### **3.4.2.8.2 Interferencias**

No se encontraron

##### **3.4.2.8.3 Metodología**

Para llevar a cabo este análisis se utiliza el dispositivo CPP 97-2 de ISL (Figura 3.26) que se mencionó anteriormente.

### 3.4.2.9 Índice de cetano (CN)

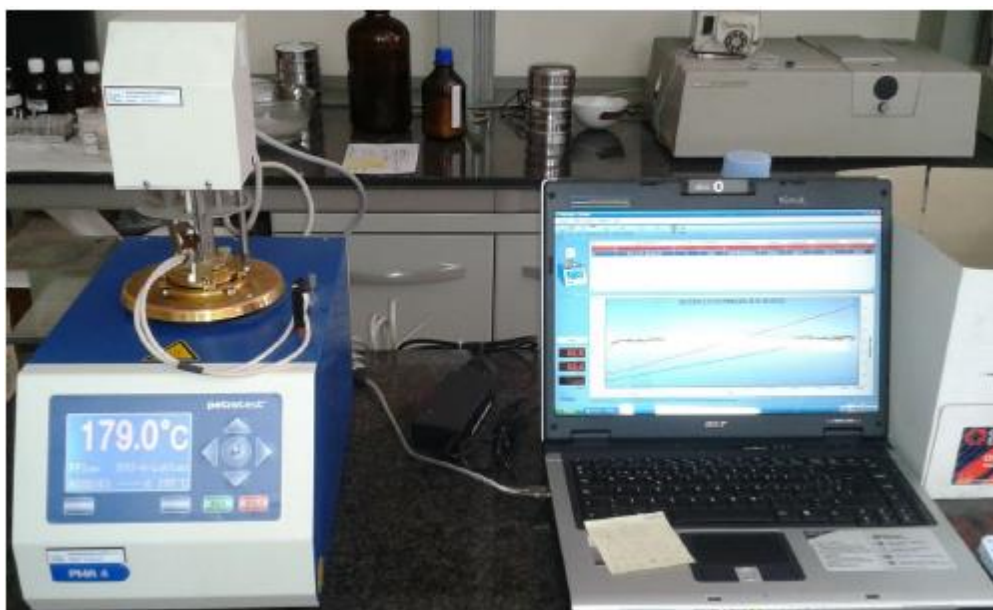
El índice de cetano (cetane number) es un indicativo de la eficiencia de la ignición que se lleva a cabo en los motores de combustión interna ya que guarda relación con el tiempo que transcurre entre la inyección del carburante y el comienzo de su combustión. El índice de cetano se ha determinado en el laboratorio a partir de un Equipo IROX DIESEL (Figura 3.27). Cuanto más elevado es el número de cetano, menor es el retraso de la ignición y mejor es la calidad de combustión. Por el contrario, aquellos carburantes con un bajo número de cetano requieren mayor tiempo para que ocurra la ignición y después queman muy rápidamente, produciendo altos índices de elevación de la presión. (Bello & Mogaji, 2011) (Demirbas, 2008). El número de cetano del biodiesel es por lo general más elevado que el del diésel convencional debido a su contenido en oxígeno. (Bello & Mogaji, 2011) .



**Figura 3.27:** Equipo IROX DIESEL (Grabner Instruments)

### 3.4.2.10 Punto de inflamación (FP)

El punto de inflamación (Flash Point) indica la temperatura más baja a la que puede formarse una mezcla inflamable al estar el contacto el biodiesel con el aire. (Bello & Mogaji, 2011). El valor del punto de inflamación se ha obtenido a partir del dispositivo Petrotest PMA 4 (Figura 3.28). El valor de punto de inflamación para el biodiesel de aceite de soja y del aceite de Jojoba es relativamente alto, lo que lo hace menos volátil y más seguro de transportar y manipular que el diésel de petróleo.



**Figura 3.28:** Equipo Petrotect PMA 4

### 3.4.3 Método BET

El método standard para la determinación de la superficie específica de un catalizador se basa en la adsorción de un gas sobre la superficie del sólido. Generalmente se mide la cantidad de nitrógeno adsorbida en el equilibrio a su punto de ebullición en un amplio intervalo de presiones de nitrógeno por debajo de 1 atm. Bajo estas condiciones varias capas de moléculas pueden adsorberse una sobre otra en la superficie (Sánchez, 1994). El método fue desarrollado y puesto a punto por Brunauer, Emmett y Teller, (BET).

Este modelo admite que todos los sitios de adsorción, en la superficie del sólido, son energéticamente equivalentes y que la adsorción queda reducida a la monocapa; por lo tanto es válida únicamente en el rango de presiones relativas ( $p/p_0$ ) comprendido entre 0.05 y 0.33 (García, 1995). A partir de estas premisas y algunas suposiciones adicionales, Brunauer, Emmett y Teller en 1938 obtuvieron la siguiente ecuación:

$$\frac{p}{V_a \cdot (\bar{p}_0 - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \left( \frac{p}{\bar{p}_0} \right)$$

Donde  $p$  es la presión de equilibrio,  $\bar{p}_0$  la presión de saturación y  $p/\bar{p}_0$  la presión relativa,  $C$  es una constante y  $V_a$  es el volumen adsorbido a la presión de equilibrio y  $V_m$

el volumen de gas correspondiente a la monocapa. Conociendo  $V_m$  y las dimensiones de la molécula de nitrógeno se puede calcular la superficie específica del sólido.

#### 3.4.4 Difracción de rayos X

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que, normalmente, en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo, cancelándose la resultante en mayor o menor proporción. Sin embargo, en determinadas direcciones, y debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase y se refuerzan mutuamente según el fenómeno conocido como difracción.

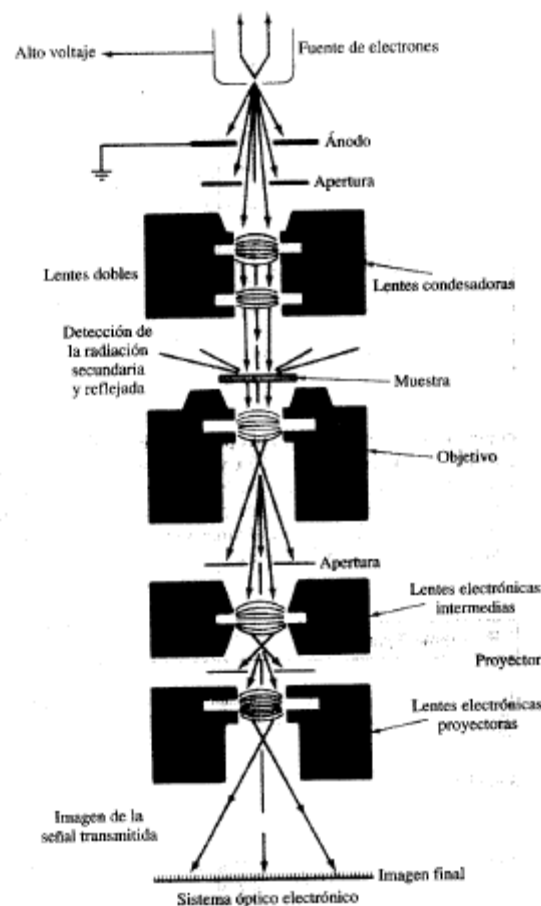
Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal viene determinada por la ecuación de Bragg, en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción  $\theta$  y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina  $d$ , según  $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta)$ , donde  $n$  representa el orden de difracción.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones, por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad repetitiva o celdilla unidad.

En base a lo anterior, no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección como la intensidad de todos los rayos difractados; sin embargo, algunos compuestos orgánicos complejos de tipo similar producen modelos muy parecidos. Esto quiere decir que el modelo de difracción es una "huella dactilar" de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes cristalinos de una mezcla

### 3.4.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de la dirección de los electrones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida se puede proyectar en una pantalla. El esquema se muestra en la figura 3.29.



**Figura 3.29:** Esquema de un TEM

El poder de resolución depende de la longitud de onda y de la calidad de las lentes del objetivo, siendo  $d_{\min} \propto C_s^{1/4} \cdot \lambda^{3/4}$ , donde  $C_s$  es el coeficiente de aberración esférico de las lentes del objetivo. En las mejores condiciones con aparatos buenos se puede obtener una resolución de aproximadamente 1.5 Å.

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro) o a partir de los electrones directos que han atravesado la muestra sin interacción (imágenes de campo claro/brillante). Hay que tener en cuenta el espesor de la muestra y de las condiciones de focalización. Microcristales muy delgados son los ideales (espesor < 500 Å) y se deben tomar varias fotos con diferentes condiciones de focalización. Las imágenes se pueden comparar con las generadas/calculadas a partir de una estructura modelo y de unas condiciones de focalización determinadas. La imagen viene dominada por la presencia de átomos pesados ya que el factor de dispersión de los electrones varía mucho con el número atómico. También es importante recordar que la imagen que se graba es la proyección de la estructura a lo largo de la dirección del haz lo que conlleva problemas a la hora de la interpretación de las imágenes. No hay una forma directa de reconstruir la estructura tridimensional de un material a partir de una proyección determinada a lo largo de un eje. Por esto, los métodos para obtener las estructuras de compuestos a partir de imágenes TEM se basan en la comparación entre las imágenes observadas y las calculadas mediante un modelo estructural, para unos tamaños/espesores de cristal y condiciones de focalización dadas

### **3.4.6 Espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP)**

En las técnicas de plasma acoplado inductivamente (ICP) se introduce una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones  $\text{Ar}^+$  puede generar temperaturas de 8000°C. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra. La medida de la radiación emitida en el plasma da lugar a la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-

OES), mientras que la medida de las relaciones masa/carga de los iones producidos en el plasma da lugar a la espectrometría de masas de plasma acoplado (ICP-MS).

Con las técnicas de ICP actuales la determinación puede ser simultánea (análisis de diferentes analitos en la misma inyección) y los intervalos de concentración que se pueden determinar en las disoluciones medidas son más amplios que con las técnicas de absorción atómica. Con ICP-OES, en función del elemento, se pueden determinar concentraciones de mg/l, mientras que con ICP-MS el intervalo de concentraciones medibles es de ng/l a mg/l.

Con la espectrometría ICP-MS, además de medidas cuantitativas, también se puede hacer un análisis cualitativo y estimaciones semicuantitativas sin necesidad de hacer calibrados con patrón de analito. Por otra parte, con esta técnica espectroscópica también se puede obtener información isotópica .

### 3.5 Bibliografía

1. Bello, E. I., & Mogaji, T. S. (2011). The effects of transesterification on selected fuel properties of three vegetable oils. *Journal of Mechanical Engineering Research* 218-225.
2. Demirbas, A. (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer.
3. García T (1995), Estudio fenomenológico y modelado cinético de la síntesis enzimática de ésteres de bajo, medio y alto peso molecular. Tesis Doctoral UCM-IQ.
4. Mehta V.D., Sharma M.M. (1971), Mass transfer in mechanically agitated gas—liquid contactors *Chemical Engineering Science* ,26(3, )461–479.
5. Ngamcharussrivichai C. , Totarat P., Bunyakiat K.,(2008) Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil *Applied Catalysis A: General*, 341 (1-2),77-85
6. Sánchez M. N. (1995), Diseño de sistemas zeolíticos como catalizadores de síntesis de productos de química fina. Tesis doctoral.
7. Vicente G., Coteron A., Martinez M., Aracil J. (1998), Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production *Industrial Crops and Products*, 8 (1), 29-35
8. Taufiq-Yap Y., Lee H.V., Yunus R., Juan J.C (2011)., Transesterification of non-edible *Jatropha curcas* oil to biodiesel using binary Ca–Mg mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition *Chemical Engineering Journal*,178,342-347



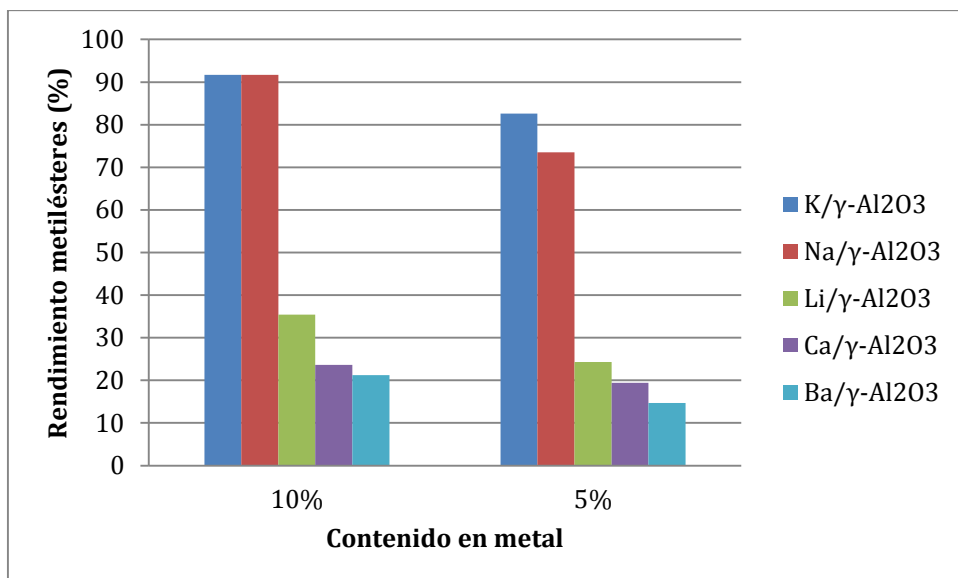
## 4. Resultados

### 4.1 Elección de los catalizadores para la transesterificación de aceite de Soja

Como se ha detallado anteriormente, uno de los objetivos de la presente Tesis Doctoral es la mejora del proceso de transesterificación convencional debido a los inconvenientes que lleva asociados este método. Para ello, lo primero que hay que conocer son las diferencias entre el método convencional que utiliza un catalizador homogéneo básico y los métodos alternativos estudiados en esta investigación que se basan en distintos catalizadores heterogéneos básicos soportados en alúmina y un catalizador heterogéneo básico que se ha obtenido de fuentes naturales, más concretamente , a partir de un residuo de la industria pesquera.

Para la consecución de los objetivos planteados, se han llevado a cabo reacciones de transesterificación con aceite de Soja con los tres sistemas catalíticos mencionados. En primer lugar se ha realizado la reacción con metóxido potásico (K-Methylat), en segundo lugar con los catalizadores basados en metales alcalinos y alcalino térreos soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y finalmente con el catalizador derivado de la calcinación de concha de mejillón.

Para la elección del mejor catalizador entre los soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se han realizado 10 reacciones, una para cada tipo de catalizador al 5 y 10% de contenido en metal bajo las siguientes condiciones de operación: 6 horas de tiempo de reacción, 5% de porcentaje de catalizador inicial, un ratio metanol aceite de 6 y una velocidad de agitación de 400 rpm, teniendo como agitador una pala de sólidos de 6 cm de diámetro. A partir de los resultados detallados en la Figura 4.1, se observa que los catalizadores que tienen un 10% de contenido en peso en metal tienen una mayor actividad que los que tienen un contenido de 5% (Sánchez et al, 2014). Por otra parte, los catalizadores más activos de entre los 10 estudiados son el K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  y el Na- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% de contenido en metal), siendo ligeramente más activo el K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , especialmente a bajos tiempos de reacción (Sánchez et al, 2014).

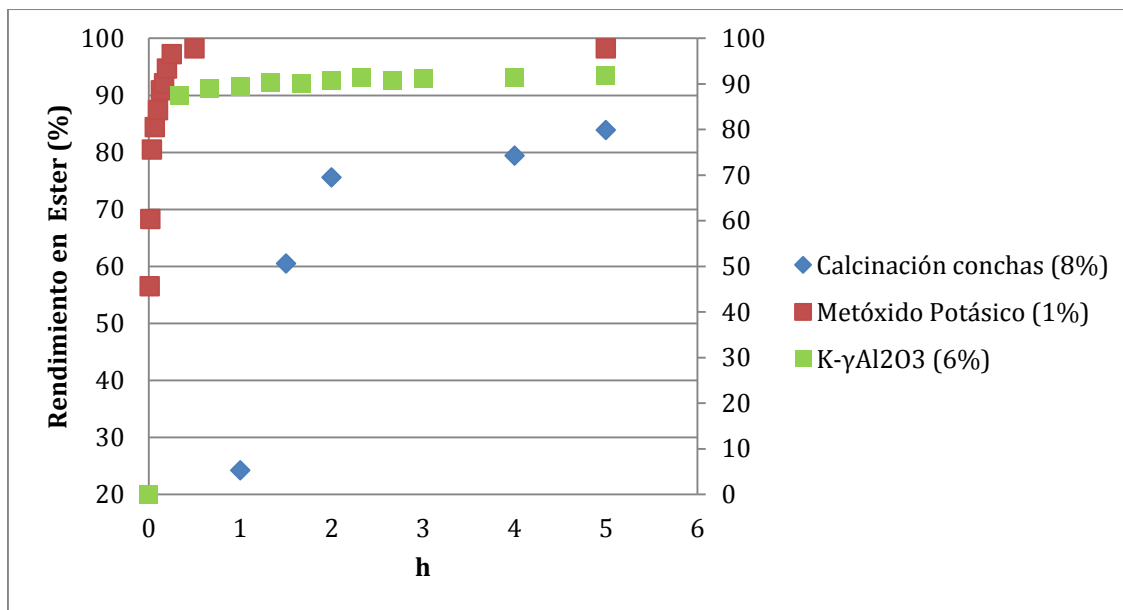


**Figura 4.1:** Evaluación del mejor catalizador en base  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Por otra parte, en el estudio de los tres sistemas catalíticos propuestos las condiciones de operación elegidas han sido las siguientes: temperatura de 65°C, ratio metanol: aceite de soja de 6 y tiempo de reacción de 5 h. Sin embargo, la velocidad de agitación varía debido a que la pala utilizada es completamente diferente en el caso de que el catalizador sea homogéneo (turbina) o heterogéneo (pala de sólidos). Además, el porcentaje de catalizador también varía en los tres sistemas catalíticos debido a su elevada diferencia en actividad. Por ese motivo, para el caso del catalizador homogéneo la velocidad de agitación es de 600 rpm y 1% de porcentaje de catalizador. En cuanto a los catalizadores en base  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la velocidad de agitación escogida es de 400 rpm con un porcentaje de catalizador de un 6%. Y por último en el caso de la concha de mejillón calcinada la velocidad de agitación es de 350 rpm con un porcentaje de catalizador del 8%.

En los resultados asociados a la Figura 4.1 se aprecian las diferencias en el rendimiento en metiléster de los sistemas catalíticos considerados. A partir de dichos resultados se puede concluir que hay una diferencia de actividad entre el catalizador homogéneo y el catalizador K- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al catalizador sintetizado a partir del residuo de conchas de mejillón. La transesterificación se produce de una forma mucho más rápida y completa cuando el catalizador es metóxido potásico o K- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un 10% de contenido en metal. Por otra parte, la utilización de concha de mejillón calcinada para llevar a cabo la transesterificación no tiene tanto interés en comparación con los otros dos sistemas catalíticos debido a la gran diferencia de actividad existente.

Por lo tanto, lo más conveniente es llevar a cabo la reacción o bien con metóxido potásico o con  $K-\gamma Al_2O_3$  con un 10% de contenido en metal aunque haya que tener en cuenta las posteriores etapas de purificación del biocombustible.



**Figura 4.2:** Comparación de sistemas catalíticos empleados en la reacción de transesterificación de aceite de soja: metóxido potásico, catalizadores metálicos soportados en  $\gamma-Al_2O_3$ , y concha de mejillón calcinada.  $T=65^{\circ}C$ . Ratio metanol:aceite=6:1

A la vista de los resultados obtenidos y del estudio bibliográfico realizado se planificó un diseño de experimentos de la transesterificación del aceite de soja con el catalizador heterogéneo  $K-\gamma Al_2O_3$  (10% de potasio) para determinar la influencia de las variables en el mismo. Se evaluaron las ventajas e inconvenientes de este sistema catalítico para saber si mejora al proceso convencional, o si por el contrario es menos interesante que el llevado a cabo mediante transesterificación homogénea.

## 4.2 Optimización de la transesterificación del aceite de Soja usando el catalizador K- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La transesterificación del aceite de soja mediante el catalizador heterogéneo K- $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 10% de contenido en metal se ha realizado mediante la técnica estadística del Diseño de Experimentos, concretamente la Metodología de la Superficie de Respuesta. El diseño elegido para llevar a cabo la optimización ha sido un 2<sup>3</sup> con 6 puntos centrales. La aplicación de este método requiere de la adecuada selección de factores, respuestas y de niveles. En este caso la respuesta elegida es el rendimiento en biodiesel (%), mientras que los factores estudiados son el tiempo de reacción, el porcentaje de catalizador inicial y el ratio metanol:aceite de soja. Por último los niveles elegidos para la realización del diseño se encuentran en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1 :** Niveles de los factores del diseño propuesto

Factor	Niveles				
	- $\alpha$	-1	0	1	+ $\alpha$
Tiempo (h)	1,32	2	3	4	4,68
Ratio Metanol:Aceite (-)	4,6	5,28	6,28	7,28	7,96
Porcentaje catalizador (%)	3,32	4	5	6	6,68

Variables Fijas: T=60°C, Presión= 710 mm Hg

\*Nota:- $\alpha$  Nivel Estrella inferior; -1: nivel inferior; 0: punto central; +1: nivel superior; + $\alpha$ : nivel Estrella superior

Los valores de las variables físicas y codificadas junto con los resultados para cada experimento se encuentran en la matriz de experimentos (Tabla 4.2). A partir de los datos de la matriz de experimentos se han calculado los valores de las influencias de cada variable y de sus interacciones. Por otra parte, se ha determinado el intervalo de confianza y el significado de la curvatura a partir de los puntos centrales (Tabla 4.3). Los resultados de la Tabla 4.3 reflejan las variables que tienen influencia en el proceso y son: el ratio metanol:aceite de soja, el porcentaje de catalizador y las interacciones tiempo- porcentaje de catalizador (tC), ratio metanol:aceite- porcentaje de catalizador (RC), tiempo- ratio metanol:aceite- porcentaje de catalizador (tRC). Además, la curvatura no es significativa y con el modelo obtenido a partir de la etapa lineal (Ecuaciones 4.1 y 4.2) es suficiente para ajustar adecuadamente el proceso heterogéneo (Figura 4.3).

Los modelos empíricos que ajustan los resultados obtenidos en los experimentos realizados se muestran a continuación:

**Modelo estadístico:**

$$\text{Rendimiento metilésteres (\%)} = 90,57 + 1,73X_R + 0,98X_C - 0,80X_{tC} - 1,275X_{RC} + 0,80X_{tRC} \quad [4.1]$$

( $r=0,97$ )

**Modelo industrial:**

$$\text{Rendimiento metilésteres (\%)} = 34,83 + 6,23R + 8,98C + 0,61tC - 0,96RC - 0,10tRC \quad [4.2]$$

( $r=0,93$ )

La diferencia entre el modelo estadístico y el industrial reside en los valores que se utilizan de las variables para el ajuste del modelo. En el caso del modelo estadístico, se utilizan los datos codificados de las variables ( $X_t$ ,  $X_R$ ,  $X_C$ ), mientras que en modelo industrial se utilizan los valores físicos de las variables ( $t$ ,  $R$ ,  $C$ ). Estas ecuaciones son válidas para el rango experimental estudiado (Sánchez et al, 2014).

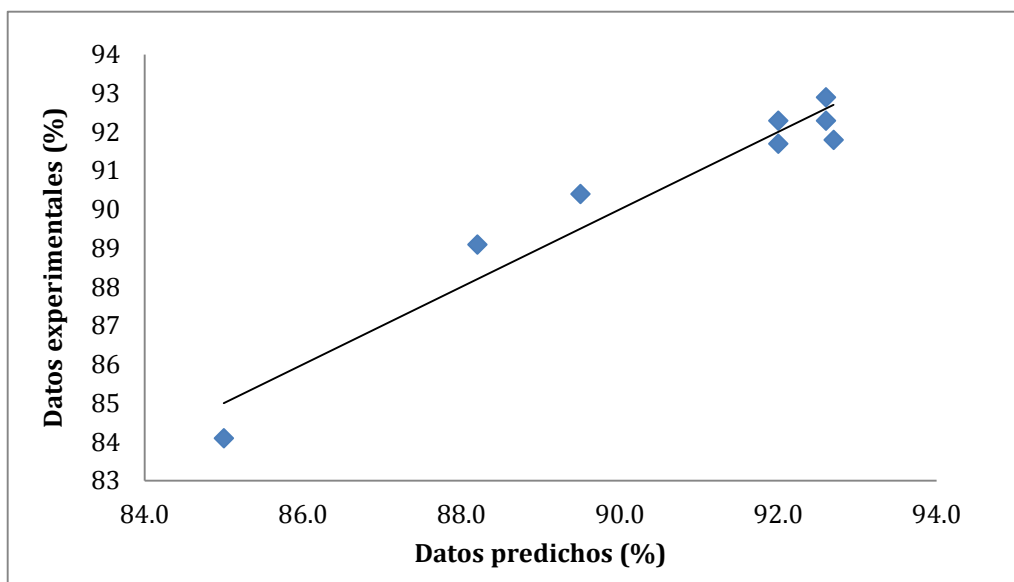
**Tabla 4.2:** Matriz de experimentos y resultados. Nota: t: tiempo; R: ratio molar metanol:aceite; C: porcentaje de catalizador; X: calor codificado; Y

Tipo de experimento	Experimento	Tiempo (h)	Ratio (-)	Cat (%)	Xt	X <sub>R</sub>	X <sub>C</sub>	Rendimiento (%)
<b>Etapas Lineales</b>	1	2	5.28	4	-1	-1	-1	<b>84.1</b>
	2	4	5.28	4	1	-1	-1	<b>89.1</b>
	3	2	7.28	4	-1	1	-1	<b>92.3</b>
	4	4	7.28	4	1	1	-1	<b>92.9</b>
	5	2	5.28	6	-1	-1	1	<b>91.8</b>
	6	4	5.28	6	1	-1	1	<b>90.4</b>
	7	2	7.28	6	-1	1	1	<b>91.7</b>
	8	4	7.28	6	1	1	1	<b>92.3</b>
<b>Puntos centrales</b>	9	3	6.28	5	0	0	0	<b>92.4</b>
	10	3	6.28	5	0	0	0	<b>92.0</b>
	11	3	6.28	5	0	0	0	<b>89.0</b>
	12	3	6.28	5	0	0	0	<b>90.9</b>
	13	3	6.28	5	0	0	0	<b>90.2</b>
	14	3	6.28	5	0	0	0	<b>91.8</b>
<b>Etapas No-Lineales</b>								
<b>Puntos estrella</b>	15	1.32	6.28	5	1.68179	0	0	<b>91.2</b>
	16	4.68	6.28	5	1.68179	0	0	<b>91.4</b>
	17	3	4.6	5	0	1.68179	0	<b>90.8</b>
	18	3	7.96	5	0	1.68179	0	<b>92.5</b>
	19	3	6.28	3.32	0	0	1.68179	<b>91.7</b>
	20	3	6.28	6.68	0	0	1.68179	<b>91.6</b>

**Tabla 4.3:** Diseño  $2^3$  y resultados estadísticos

	<b>Respuesta</b>
	<b>Rendimiento (%)</b>
<b>Principales efectos e interacciones</b>	$\bar{y}=90.57$
	$I_t=1.2$
	$I_R=3.45$
	$I_C=2$
	$I_{tR}=-0.6$
	$I_{tC}=-1.6$
	$I_{RC}=-2.55$
	$I_{tRC}=1.6$
<b>Test de significado; Intervalo de confianza:</b>	
<b>95%</b>	
<b>Media de la respuesta</b>	90,57
<b>Desviación estándar</b>	$t=2.571$ $s=1.28$
<b>Intervalo de confianza</b>	$\pm 1.35$
<b>Variables significativas</b>	R,C, $tC$ , RC, $tRC$
<b>Significado de la curvatura</b>	
<b>Curvatura</b>	-0,475
<b>Intervalo de confianza</b>	$\pm 1.78$
<b>Significado</b>	No

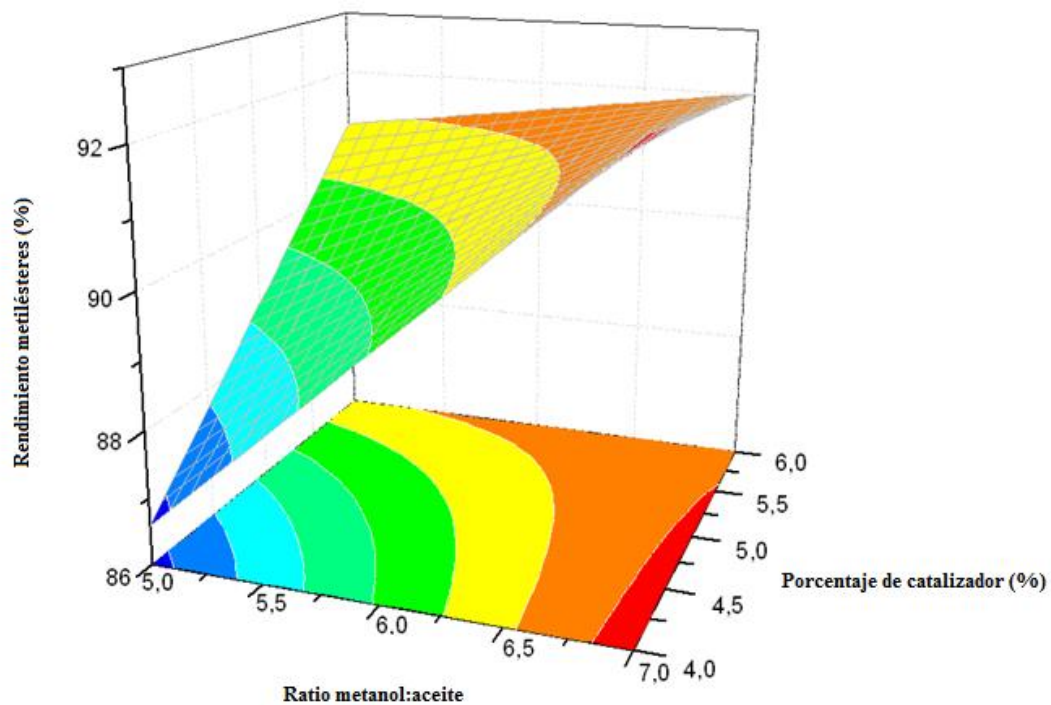
Nota: t: tiempo, R:Ratio metanol:aceite ,C:porcentaje de catalizador, I: Influencia: s=desviación estándar



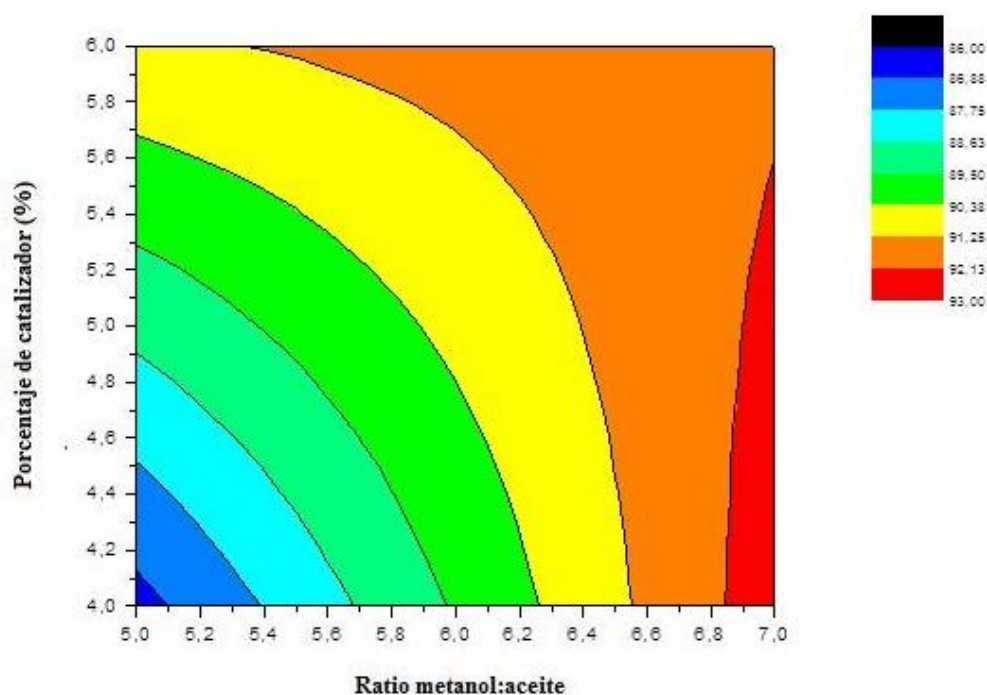
**Figura 4.3:** Datos experimentales vs datos predichos

La superficie de respuesta obtenida se encuentra en la Figura 4.4 donde el tiempo de reacción fijado es de 3 horas, ya que corresponde al valor del punto central ( $X_t=0$ ), y representa cómo evoluciona el rendimiento en metilésteres con el ratio metanol:aceite y el porcentaje de catalizador inicial. En la Figura 4.5 se observa el

diagrama de contorno obtenido para el proceso estudiado que tiene unos ejes análogos a los de la superficie de respuesta.



**Figura 4.4:** Superficie de respuesta. Rendimiento en metilésteres vs ratio metanol:aceite y porcentaje de catalizador



**Figura 4.5:** Diagrama de contorno. Rendimiento en metilésteres vs ratio metanol:aceite y porcentaje de catalizador

Por último, una de las cualidades más importantes a la hora de evaluar un catalizador sólido es su capacidad de reutilización y si sufre algún tipo de lixiviación. Una vez que la reacción se ha completado, se filtra el producto de reacción para recuperar el sólido y este último se lava con 100 ml de metanol para eliminar posibles restos de glicerina o de metilésteres. A continuación se seca durante 1 hora el sólido lavado en el horno a 150°C y se reutiliza en la reacción de transesterificación. Las condiciones de operación en la transesterificación han sido las siguientes: 4 horas de tiempo de reacción, 7,28 de ratio metanol: aceite de soja y un 6 % de porcentaje de catalizador inicial. Como se ha utilizado un aceite refinado para el estudio de optimización no hay restos significativos de jabones que puedan contaminar el catalizador.

A partir de las reacciones realizadas con los catalizadores recuperados se observa un marcado descenso del rendimiento en metilésteres de aproximadamente un 28,5 % en los dos primeros ciclos. Es decir, que el rendimiento en metilésteres pasa de un 92,3% cuando el catalizador utilizado es nuevo a un 63,8% en el primer ciclo y a un



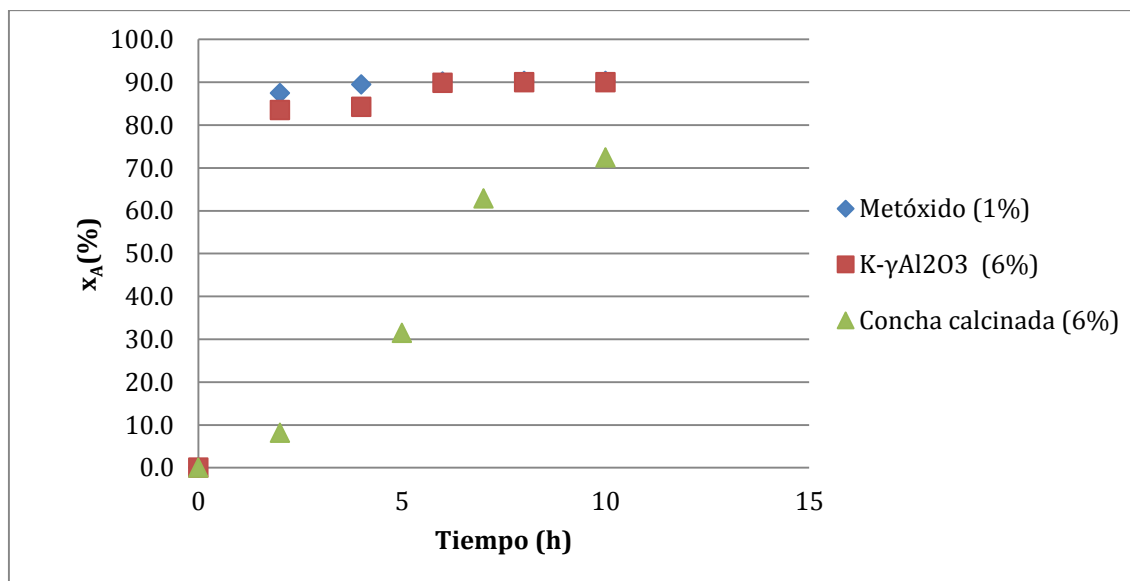
35,3% en el segundo ciclo. La causa más probable de esta desactivación es una lixiviación parcial del K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se pierda gran cantidad de potasio en cada ciclo de reacción. Este proceso de lixiviación ha sido descrito previamente por Alonso et al en 2007 en el que se supone que la superficie sólida del catalizador (KAlO<sub>2</sub>) reacciona con el metanol que se utiliza para llevar a cabo la transesterificación con la consecuente pérdida de cationes potasio y de actividad catalítica (Ecuación 4.3).



A partir de los resultados obtenidos para el catalizador K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede concluir que a pesar de tener una elevada actividad, debido a su comportamiento pseudohomogéneo, presenta problemas a la hora de su reutilización y las consiguientes etapas de purificación del producto obtenido. Por lo tanto, un proceso industrial utilizando el catalizador K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no mejoraría al proceso convencional debido a su coste económico adicional, su limitada reutilización y a los procesos de purificación y lavado que llevaría asociados.

#### **4.3 Elección de los catalizadores para la transesterificación de aceite de Jojoba**

En este apartado se ha estudiado la actividad catalítica de tres tipos de sistemas catalíticos en la transesterificación del aceite de Jojoba (Figura 4.6). La diferencia de actividad catalítica de los tres sistemas es análoga a la metanolisis del aceite de Soja. El metóxido de potasio es el catalizador más activo en la metanolisis del aceite de jojoba ya que se ha alcanzado un 90% de conversión en menos de 3 horas. En segundo lugar el catalizador heterogéneo K- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% en potasio) con el que se ha obtenido una conversión del 90% a las 5 horas de reacción. Por último, la concha calcinada tiene una actividad catalítica inferior a los otros dos sistemas estudiados debido a que se ha obtenido aproximadamente una conversión del 72% en la metanolisis del aceite de jojoba.



**Figura 4.6:** Comparación de sistemas catalíticos en la reacción de transesterificación de aceite de Jojoba: metóxido potásico, catalizador metálico soportado en  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ , y concha de mejillón calcinada. Temperatura=65°C. Ratio metanol:aceite=6:1

Por lo tanto, a priori a partir de los resultados obtenidos y que se muestran en la Figura 4.6 interesaría llevar a cabo el proceso industrial de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena largo con el metóxido potásico y no con los otros dos catalizadores sólidos. Sin embargo, como se ha mencionado anteriormente, el aceite de Jojoba tiene una composición química completamente diferente a los aceites convencionales, debido a que en vez de estar formado por triglicéridos, su composición se basa en ésteres de cadena larga. Por lo tanto, la metanolisis del aceite de Jojoba no genera glicerina como subproducto sino que en este caso el subproducto generado son los metilésteres de ácidos grasos junto con el aceite no reaccionado. Debido a que no se produce glicerina, la etapa de decantación se elimina del proceso convencional (Anexo) y por lo tanto no se arrastra gran parte del catalizador homogéneo en dicho proceso de decantación. Esto significa que las etapas de purificación y lavado de la Jojoba transesterificada se complican con respecto a la metanolisis del aceite de soja. La proporción volumétrica de ácido cítrico 0,1 M y biodiesel de aceite de soja es de aproximadamente 1:1 cuando se utiliza un 1% CH $_3$ OK. Sin embargo, cuando se transesterifica aceite de Jojoba con CH $_3$ OK en las mismas condiciones que el caso del aceite de Soja el agente de lavado cambia a HCl 0,5 M para acelerar el proceso de purificación y en una proporción 5 veces superior que en el caso de la transesterificación de un aceite convencional. Esto se traduce en unos costes de

operación muy elevados, un proceso medioambientalmente insostenible y una reducción notable en el rendimiento final de producto transesterificado debido a las pérdidas que se producen por el proceso de lavado.

Por otra parte, como se comentó en el anterior apartado la utilización del catalizador  $K-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  (10% en potasio) no sería tampoco la opción más adecuada para llevar a cabo la metanolisis del aceite de Jojoba debido principalmente a la marcada lixiviación que sufre el catalizador que hace que el catalizador tenga un mecanismo de reacción pseudohomogéneo y todos los inconvenientes asociados al proceso con  $\text{CH}_3\text{OK}$ .

Por estos motivos, el catalizador más adecuado para la producción de alcoholes monoinsaturados de cadena larga es la concha de mejillón calcinada. Como se puede observar en los Anexos hay una gran diferencia entre llevar a cabo la metanolisis del aceite de Jojoba con metóxido potásico o con la concha de mejillón calcinada. Todas las etapas de purificación del producto transesterificado se eliminan cuando se utiliza la concha calcinada y se pasa directamente del sistema de reacción a la primera cristalización criogénica.

Una vez que se ha elegido el catalizador más adecuado para realizar la metanolisis del aceite de Jojoba y se ha definido el proceso por el cual se van a obtener los alcoholes monoinsaturados de alto valor añadido el siguiente paso en la investigación fue el de optimizar las variables de operación de la reacción y de la cristalización criogénica. Para optimizar la metanolisis se estudió la cinética de la reacción (Sánchez et al, 2014) mientras que para la cristalización criogénica se probaron distintos sistemas de disolventes para optimizar la obtención de alcoholes Jojobílicos.

## **4.4 Optimización del proceso de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga**

### **4.4.1 Cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba a partir de la concha calcinada de mejillón**

Para poder determinar la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba con el catalizador derivado de la concha de mejillón calcinada se han realizado 27 experimentos en los que se ha estudiado la temperatura, el ratio metanol:aceite y el porcentaje de catalizador. Las muestras se han recogido a tiempos 0, 100, 200, 300, 400, 500 y 600 min y se han analizado mediante cromatografía de gases. Sin embargo, antes de la realización de la experimentación necesaria para obtener la cinética del proceso se han realizado estudios cinéticos preliminares para evitar las limitaciones a la transferencia de materia interna y externa a lo largo de la reacción y para determinar la temperatura de calcinación óptima. Por último, se ha realizado un estudio para evaluar la posible contaminación del catalizador con el tiempo.

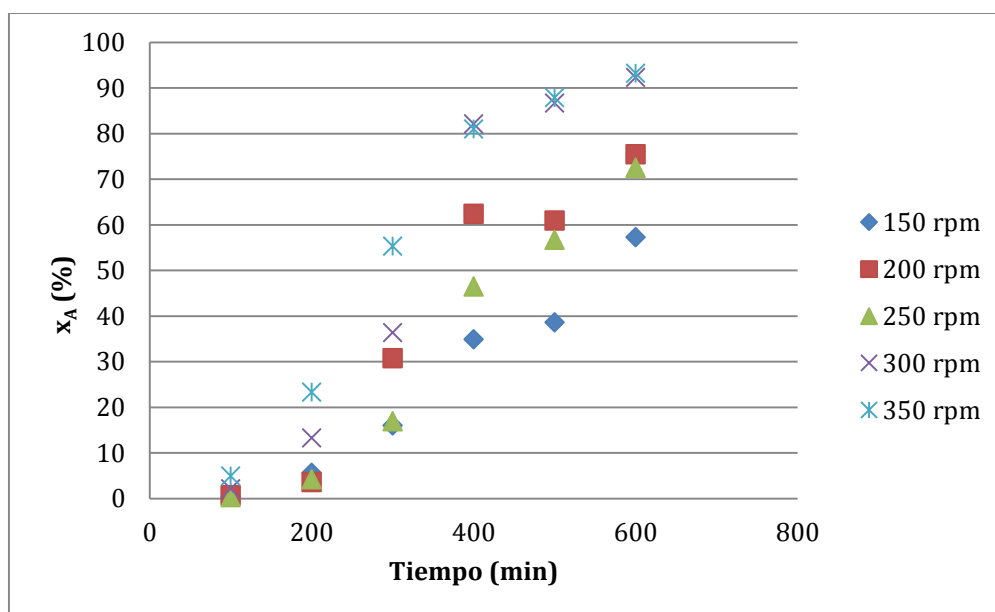
#### **4.4.1.1 Estudios preliminares**

Los primeros estudios preliminares que se han llevado a cabo fueron sobre el efecto de la catálisis térmica sobre la reacción y la posible contribución homogénea que el catalizador ha tenido durante el proceso. Ambos casos dieron resultados de conversión de aceite totalmente despreciables con lo que la reacción debe realizarse en presencia de un catalizador y además la contribución del mismo es totalmente heterogénea (Kouzu et al, 2013 and Veljkovic´ et al, 2009)

##### **4.4.1.1.1 Estudio de la difusión externa**

Para el estudio de la influencia de la velocidad de agitación sobre la reacción se han llevado a cabo 5 experimentos a distintas velocidades de agitación desde 150 rpm a 350 rpm (entre 1,37 a 17,5 Np, o número de potencia). Dichos experimentos se ha

realizado bajo las siguientes condiciones de operación: 65°C, ratio metanol:aceite de Jojoba de 9 y un 8% de porcentaje de catalizador sólido. El catalizador se ha calcinado a 800°C y se ha tamizado a 1 mm. Los resultados recogidos en Figura 4.7 muestran que las limitaciones a la transferencia de materia a lo largo de la reacción desaparecen a partir de una velocidad de agitación de 300 rpm (aproximadamente 2 Np). Por lo tanto, la experimentación realizada para determinar la cinética de la reacción se ha llevado a cabo a una velocidad de agitación de 350 rpm para eliminar las limitaciones de la difusión externa.

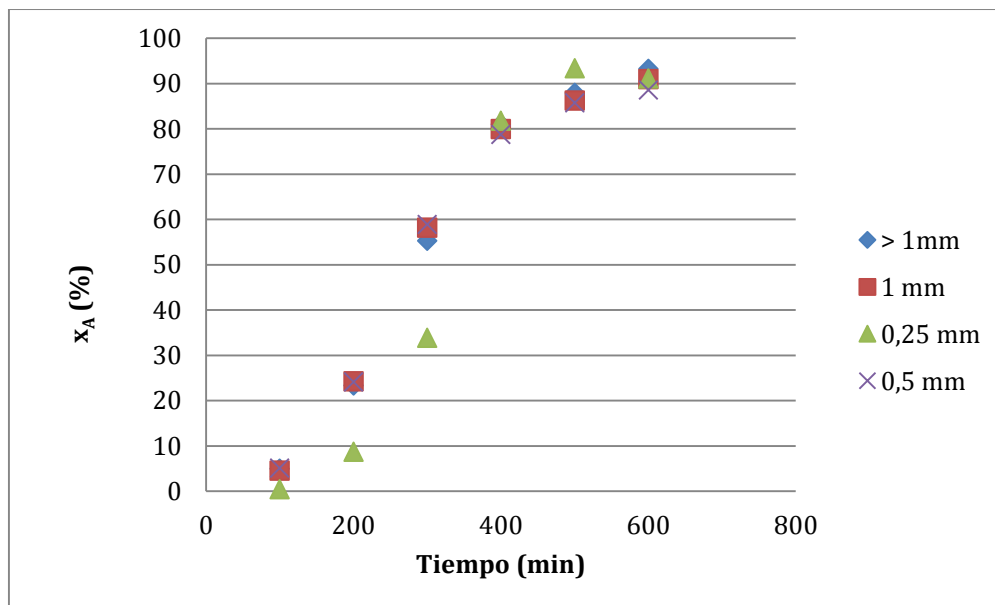


**Figura 4.7:** Estudio de difusión externa

#### 4.4.1.1.2 Estudio de la difusión interna

Para el estudio de la influencia del tamaño de partícula sobre la reacción se han llevado a cabo 4 experimentos con el catalizador tamizado a distintos tamaños de partícula (0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm y > 1mm). Dichos experimentos se han realizado bajo las siguientes condiciones de operación: 65°C, ratio metanol:aceite de Jojoba de 9 y un 8% de porcentaje de catalizador sólido. El catalizador se ha calcinado a 1 mm y la velocidad de agitación se ha fijado en 350 rpm para evitar la difusión externa. Los resultados recogidos en la Figura 4.8 muestran que no hay limitaciones a la

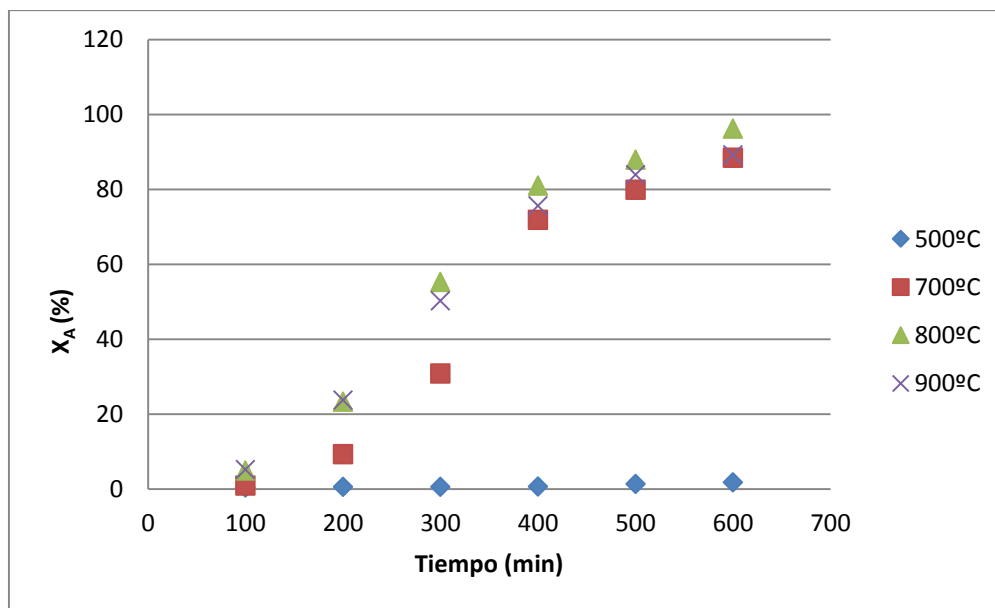
transferencia de materia interna debido a que el catalizador es macroporoso y tiene un volumen insignificante de microporos. Sin embargo, la experimentación realizada para determinar la cinética de la reacción se ha llevado a cabo con un catalizador tamizado a 1 mm para trabajar siempre a las mismas condiciones de operación.



**Figura 4.8:** Estudio de difusión interna

#### 4.4.1.1.3 Estudio del efecto de la temperatura de calcinación sobre la reacción

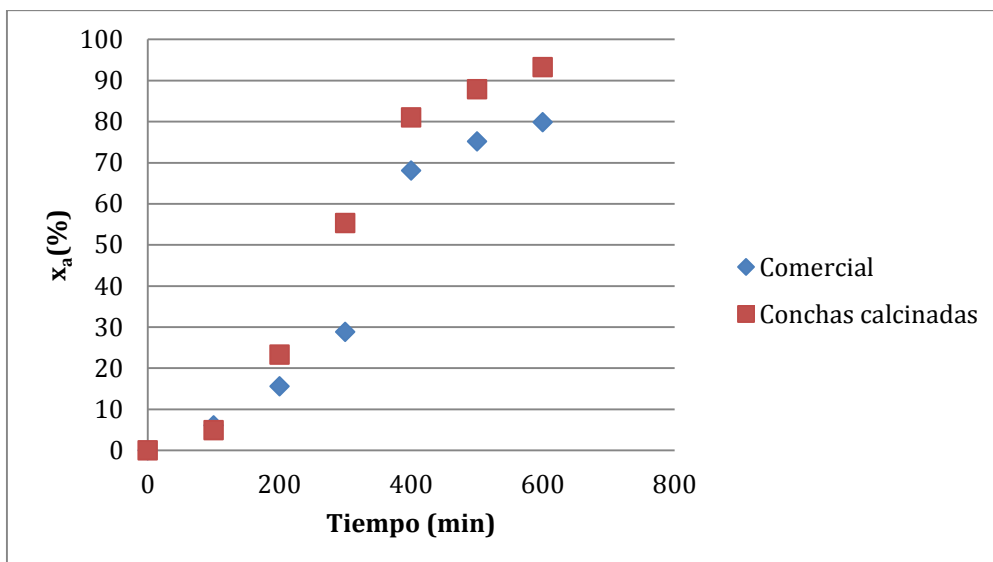
Otro de los parámetros que se han estudiado, antes de obtener la cinética de la reacción, ha sido el efecto de calcinar la concha de mejillón a diferentes temperaturas sobre la metanolisis del aceite de Jojoba. El tiempo de calcinación se ha fijado en 6 horas y las condiciones de operación han sido las mismas en todas las reacciones: 65 °C, ratio metanol:aceite de 9, 8% de catalizador inicial, velocidad de agitación de 350 rpm y 1mm de tamaño de partícula. Las temperaturas de calcinación estudiadas han sido 500, 700, 800 y 900°C y los resultados se recogen en la Figura 4.9. Los resultados experimentales que se observan en la Figura 4.8 determinan que no hay diferencia entre llevar a cabo la reacción con un catalizador calcinado a 800 o a 900°C. La reacción no se cataliza si la calcinación se produce a 500°C debido a que no se ha transformado nada de  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{CaO}$ . La reacción tiene limitaciones a la transferencia de materia externa al comienzo de la reacción cuando el proceso de calcinación se realiza a 700°C debido a que no todo el  $\text{CaCO}_3$  se ha convertido a  $\text{CaO}$  y es más difícil alcanzar turbulencia, especialmente en las etapas iniciales de la metanolisis.



**Figura 4.9:** Estudio de la influencia de la temperatura de calcinación

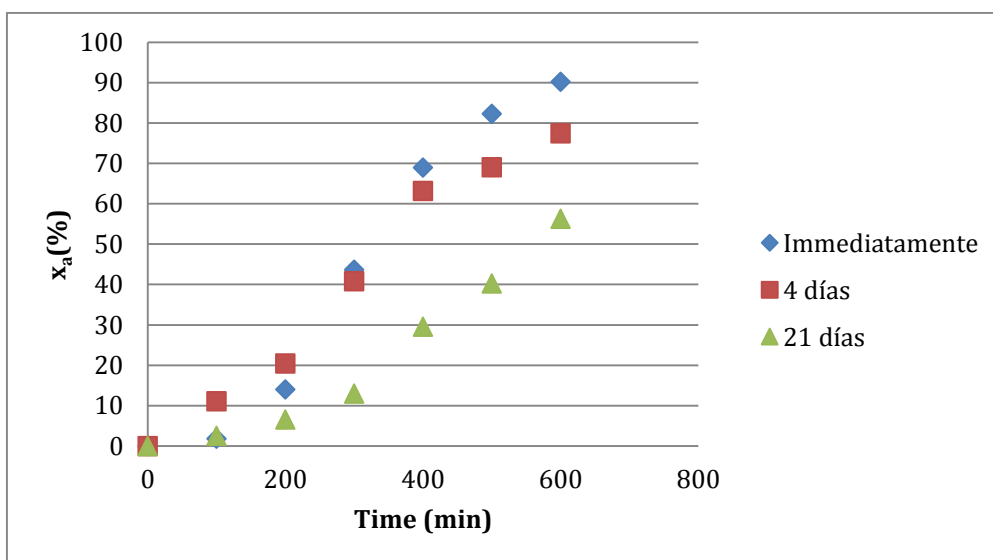
#### 4.4.1.1.4 Comparación del catalizador con CaO comercial y estudio de la contaminación del catalizador con el tiempo

Otro de los estudios preliminares que se han decidido llevar a cabo ha sido el de comparar la diferencia existente entre un catalizador comercial de CaO y el catalizador inmediatamente calcinado. Como se observa en la Figura 4.10 la concha calcinada tiene una actividad catalítica superior al catalizador comercial, de aproximadamente un 15%. La explicación a esta diferencia radica en que la concha catalizada tiene MgO en su composición que genera una sinergia positiva en términos de actividad catalítica (Zhang et al, 2014) o bien a que el catalizador se ha desactivado parcialmente por su contacto directo con H<sub>2</sub>O (humedad del ambiente) y CO<sub>2</sub> (Gomes et al, 2013; Kouzu et al, 2012). También se podría deber a una combinación de los dos factores mencionados anteriormente.



**Figura 4.10:** Comparación de CaO comercial y la concha de mejillón calcinada

Por último se ha evaluado el efecto de una posible contaminación del catalizador con el tiempo debido a agentes externos, principalmente agua y  $\text{CO}_2$ . Para ello, se han realizado tres reacciones bajo las mismas condiciones de operación:  $65^\circ\text{C}$ , ratio metanol:aceite de 9, porcentaje de catalizador de 10%, velocidad de agitación de 350 rpm y tamaño de partícula de 1 mm. Las tres reacciones difieren en el tiempo que pasó entre el proceso de calcinación y la puesta en marcha de la reacción: inmediatamente, 4 días o 21 días. A la vista de los resultados recogidos en la Figura 4.11 hay una diferencia de casi un 35% entre llevar a cabo la reacción inmediatamente después de la calcinación a esperar 21 días para realizarla. Esto es debido a que agentes externos en el medio han afectado a la actividad catalítica del sólido transformándolo químicamente.



**Figura 4.11:** Estudio de la influencia del tiempo sobre la actividad catalítica



#### 4.4.1.2 Estudio cinético

Como se ha comentado anteriormente, para determinar la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba a partir de la concha de mejillón calcinada se han realizado 27 reacciones a diferentes temperaturas (45-55-65°C), ratios metanol:Aceite (6-9-12) y porcentajes de catalizador (6-8-10%). Las condiciones de operación de cada experimento con el resultado de conversión de aceite de Jojoba al final de la reacción (600 min) se encuentran en la Tabla 4.4.

**Tabla 4.4:** Experimentos realizados para determinar la cinética de la metanolisis del aceite de Jojoba

Experimento	Temperatura (°C)	MeOH: Aceite	Porcentaje catalizador (%)	Xa (%)
1	45	6	6	52,4
2	45	6	8	68,4
3	45	6	10	68,3
4	55	6	6	74,0
5	55	6	8	71,1
6	55	6	10	74,6
7	65	6	6	72,4
8	65	6	8	66,1
9	65	6	10	59,9
10	45	9	6	59,5
11	45	9	8	59,6
12	45	9	10	79,6
13	55	9	6	77,9
14	55	9	8	92,7
15	55	9	10	88,5
16	65	9	6	82,3
17	65	9	8	93,3
18	65	9	10	90,3
19	45	12	6	78,3
20	45	12	8	70,8
21	45	12	10	81,4
22	55	12	6	78,3
23	55	12	8	90,5
24	55	12	10	87,7
25	65	12	6	92,7
26	65	12	8	95,0
27	65	12	10	93,2

Las expresiones cinéticas propuestas se han determinado a partir de mecanismos de reacción aplicando el método de la etapa controlante que sigue la ecuación 4.4:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{(-r_A)}{C_{A0}} \quad [4.4]$$

Donde  $r_A$  es la velocidad de reacción de la metanolisis del aceite de Jojoba,  $x_A$  la conversión del aceite de Jojoba y  $C_{A0}$  la concentración inicial de aceite de Jojoba.

Los parámetros asociados a cada modelo cinético se han obtenido a partir de los datos experimentales obtenidos y para su resolución se utilizó una regresión no lineal multiparamétrica basada en el algoritmo de Marquardt (Marchetti et al 2007, Marchetti y Errazu 2008) a partir del programa Aspen Plus Custom Modeler. La función objetivo consiste en minimizar los valores experimentales y los predichos (suma de errores al cuadrado) a partir de la siguiente expresión:

$$\varphi = \min \sum_{i=1}^n (x_i^{cal} - x_i^{exp})^2 \quad [4.5]$$

Donde:

$x_i^{cal}$ =Valor de conversión de aceite de Jojoba predicho

$x_i^{exp}$ =Valor de conversión de aceite de Jojoba experimental

La selección del modelo cinético final se ha llevado a cabo mediante una serie de criterios visuales inicialmente, junto con el cálculo de valores estadísticos como la varianza, la desviación estándar y el Criterio de selección de modelos (MSC) (Marchetti, 2010). El MSC se define de la siguiente forma:

$$MSC = \ln \left( \frac{\sum (\beta_{obs_i} - \overline{\beta_{obs}})}{\sum (\beta_{obs_i} - \beta_{cal_i})} \right) - \frac{2p}{n} \quad [4.6]$$

Donde:

$\beta_{obs_i}$ =Variable experimental i

$\beta_{cal_i}$ =Variable calculada i

$\overline{\beta_{obs}}$ =Media aritmética de la variable experimental i

$n$ = número de datos experimentales

$p$ =número de parámetros empleados

En el MSC todas las variables tanto experimentales como calculadas han estado en función de la conversión de aceite de Jojoba. Contra más elevado sea el valor del MSC, mejor es el ajuste del modelo cinético supuesto. Lógicamente, este criterio debe combinarse como se ha dicho anteriormente con la varianza y la suma de errores al cuadrado para determinar el mejor modelo entre los inicialmente supuestos.

Una vez conocidos los parámetros estadísticos utilizados para discernir el mejor modelo entre los propuestos se proponen los mecanismos de reacción mediante el método de la etapa controlante. Los mecanismos de reacción surgen de plantear el balance de masa en un reactor tipo batch y de las siguientes etapas: adsorción de los reactivos, reacción química superficial y desorción de los productos de reacción. En la Tabla 4.5 Se detallan los mecanismos propuestos inicialmente para ajustar los datos experimentales obtenidos de la metanolisis del aceite de Jojoba junto los valores de la suma de errores al cuadrado y MSC asociados a cada modelo.

**Tabla 4.5:** Modelos cinéticos inicialmente planteados

delo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ1</b>	$A + s \rightleftharpoons As$ $As + M \rightleftharpoons Fs + R$ $Fs \rightleftharpoons F + s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} + \frac{k_6 \cdot C_F}{k_5}}$	3,55	4,13
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_5} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_6 \cdot C_F}{k_5}}$	3,39	4,34
		3	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + k_6 \cdot C_F \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R}}$	-	-
Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ2</b>	$M + s \rightleftharpoons Ms$ $A + Ms \rightleftharpoons Fs + R$ $Fs \rightleftharpoons F + s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_A} + \frac{k_6 \cdot C_F}{k_5}}$	3,68	4,51
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_5} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_6 \cdot C_F}{k_5}}$	3,27	4,19
		3	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + k_6 \cdot C_F \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R}}$	-	-

Continuación Tabla 4.5

Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
MJ3	$M + s \rightleftharpoons Ms$ $A + Ms \rightleftharpoons F + R + s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot C_A}}$	3,63	4,53
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + k_4 \cdot C_F \cdot C_R \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_M}{k_2}}$	3,27	4,23
Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
MJ4	$A + s \rightleftharpoons As$ $M + s \rightleftharpoons Ms$ $As + Ms \rightleftharpoons Fs + Rs$ $Fs \rightleftharpoons F + s$ $Rs \rightleftharpoons R + s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot k_{10} \cdot C_R \cdot C_F}{k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot k_9 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot k_{10} \cdot C_F \cdot C_R}{k_9 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_M} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7} + \frac{k_{10} \cdot C_R}{k_9}}$	12,7	2,60
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_3 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot k_{10} \cdot C_R \cdot C_F}{k_9 \cdot k_7 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_2 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot k_{10} \cdot C_F \cdot C_R}{k_9 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_A} + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7} + \frac{k_{10} \cdot C_R}{k_9}}$	3,67	4,47
		3	$r_A = m_{cat}^2 \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_4 \cdot k_2} + \frac{k_6 \cdot k_8 \cdot k_{10} \cdot C_F \cdot C_R}{k_7 \cdot k_9} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7} + \frac{k_{10} \cdot C_R}{k_9}}$	15,1	2,91
		4	$r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot k_9 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_{10} \cdot C_R} + k_8 \cdot C_F \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot k_9 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_{10} \cdot C_R} + \frac{k_{10} \cdot C_R}{k_9}}$	-	-
		5	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot k_9 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_{10} \cdot C_R} + k_8 \cdot C_F \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_{10} \cdot C_R}}$	-	-

Continuación Tabla 4.5

Modelo	Mecanismo	Etapas controlantes	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
MJ5	$A + s \rightleftharpoons As$ $As + M \rightleftharpoons F + R + s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot C_M}}$	14,59	2,63
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + k_4 \cdot C_F \cdot C_R \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2}}$	3,39	4,33

Continuación Tabla 4.5

Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ6</b>	$A+s \rightleftharpoons As$ $As+M \rightleftharpoons Ms+Rs$ $Rs \rightleftharpoons R+s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} + \frac{k_6 \cdot C_R}{k_5}}$	3,58	4,15
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_5} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_6 \cdot C_R}{k_5}}$	3,39	4,34
		3	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + k_6 \cdot C_R \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2}}$	-	-
Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ7</b>	$M+s \rightleftharpoons Ms$ $A+Ms \rightleftharpoons F+Rs$ $Rs \rightleftharpoons R+s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_R \cdot C_F}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_A} + \frac{k_6 \cdot C_R}{k_5}}$	3,68	4,47
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_5} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_6 \cdot C_R}{k_5}}$	3,28	4,19
		3	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + k_6 \cdot C_R \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_M}{k_2} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot C_A \cdot C_M}{k_2 \cdot k_4 \cdot C_R}}$	-	-

Continuación Tabla 4.5

Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ8</b>	$A+s \rightleftharpoons As$ $M+s \rightleftharpoons Ms$ $As+Ms \rightleftharpoons Fs+R+s$ $Fs \rightleftharpoons F+s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_R \cdot C_F}{k_3 \cdot k_5 \cdot K_7 C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_M} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7}}$	3,53	4,07
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_3 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_R \cdot C_F}{k_7 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_2 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot C_F \cdot C_R}{k_7 \cdot k_5 \cdot k_1 \cdot C_A} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7}}$	3,65	4,48
		3	$-r_A = m_{cat}^2 \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_4 \cdot k_2} + \frac{k_6 \cdot k_8 \cdot C_F \cdot C_R}{k_7} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_F}{k_7}}$	5,07	3,95
		4	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_A \cdot C_M}{k_6 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot C_R} + k_8 \cdot C_F \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_6 \cdot k_2 \cdot k_4 \cdot C_R}}$	-	-
Modelo	Mecanismo	Etapas controlante	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
<b>MJ9</b>	$A+s \rightleftharpoons As$ $M+s \rightleftharpoons Ms$ $As+Ms \rightleftharpoons F+R+2s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot C_M} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4}}$	3,55	4,13
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_3 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_R \cdot C_F}{k_1 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_2 \cdot k_6 \cdot C_R \cdot C_F}{k_5 \cdot k_1 \cdot C_A}}$	3,61	4,51
		3	$-r_A = m_{cat}^2 \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_4 \cdot k_2} + k_6 \cdot C_F \cdot C_R \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2}}$	3,39	4,35



Continuación Tabla 4.5

Modelo	Mecanismo	Etapas controlantes	Ecuación cinética	$m_{cat}$	SEC	MSC
MJ10	$A+s \rightleftharpoons As$ $M+s \rightleftharpoons Ms$ $As+Ms \rightleftharpoons F+Rs+s$ $Rs \rightleftharpoons R+s$	1	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_1 \cdot C_A + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot C_R \cdot C_F}{k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_M} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot C_F \cdot C_R}{k_3 \cdot k_5 \cdot k_7 \cdot C_M} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_R}{k_7}}$	5,02	4,31
		2	$-r_A = m_{cat} \cdot \left[ -k_3 \cdot C_M + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot k_8 \cdot C_R \cdot C_F}{k_7 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_2 \cdot k_4 \cdot k_6 \cdot C_F \cdot C_R}{k_1 \cdot k_7 \cdot k_5 \cdot C_A} + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_8 \cdot C_R}{k_7}}$	3,64	4,45
		3	$-r_A = m_{cat}^2 \cdot \left[ -\frac{k_3 \cdot k_1 \cdot k_5 \cdot C_A \cdot C_M}{k_4 \cdot k_2} + \frac{k_6 \cdot k_8 \cdot C_F \cdot C_R}{k_7} \right]$	$m_{cat} = \frac{m_{cat0}}{1 + \frac{k_1 \cdot C_A}{k_2} + \frac{k_3 \cdot C_M}{k_4} + \frac{k_8 \cdot C_R}{k_7}}$	5,07	3,91

SEC=Suma de errores al cuadrado  $k=k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}$

MSC=Criterio de Selección de Modelos

A=Aceite de Jojoba

M= Metanol

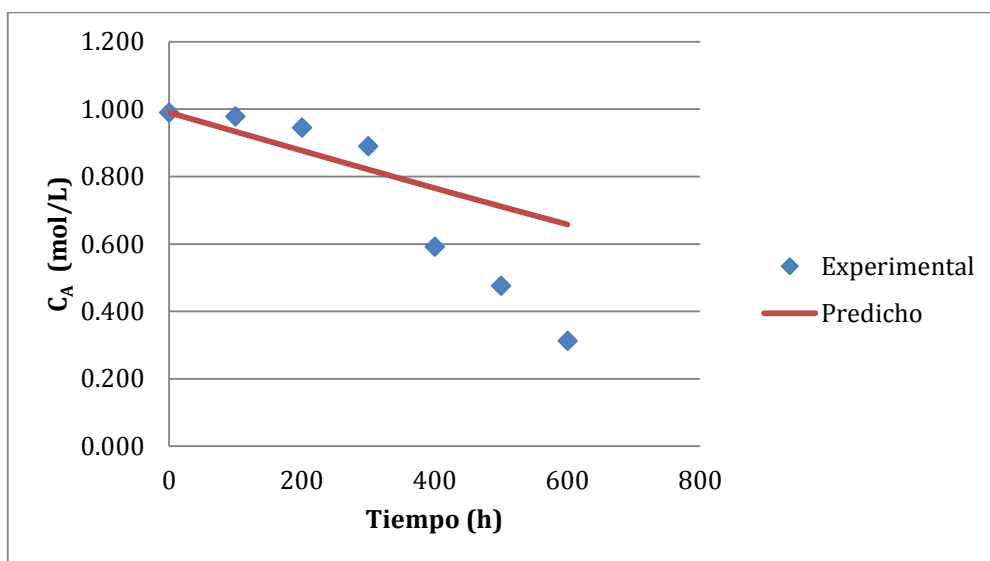
S=Sustrato

F= FAME (Metilésteres)

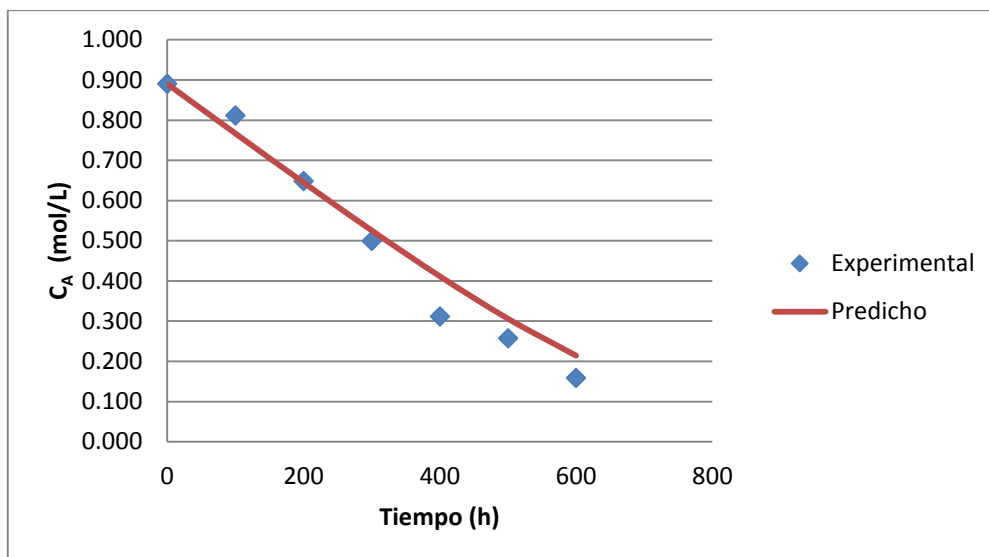
R= Alcoholes monoinsaturados

A partir de los resultados en la Tabla 4.5, el mejor modelo que se ha obtenido entre los propuestos inicialmente es el Modelo 3.1. En este modelo se supone que el metanol es la única sustancia que se adsorbe y se desorbe en el medio de reacción y la adsorción es la etapa controlante del proceso.

Pero como se puede observar en las Figuras 4.12 y 4.13 en los que se representan los datos experimentales frente a los predichos por los modelos de los experimentos 2 y 16, el ajuste obtenido por el modelo 3.1 sólo fue aceptable para una minoría de experimentos en los que la temperatura y el ratio metanol:aceite no se encontraban a nivel mínimo (45°C y 6:1) y el catalizador a nivel máximo (10%). Como se observa en la Figura 4.12 el experimento 2 no se ajusta correctamente mediante el modelo 3.1, mientras que el experimento 16 se ajusta de forma satisfactoria con el mejor modelo obtenido entre los propuestos.



**Figura 4.12:** Ajuste del modelo 3.1 en el Experimento 2 (45°C, 6:1, 8%)



**Figura 4.13:** Ajuste del modelo 3.1 en el Experimento 16 (65°C, 9:1, 6%)

Por lo tanto se ha decidido desechar todos los modelos propuestos inicialmente (Tabla 4.5) y buscar un modelo que ajustara la metanolisis del aceite de Jojoba catalizada por la concha de mejillón calcinada en todos los rangos de experimentación planteados. Para ello, la curva obtenida mediante el modelo debe seguir una tendencia sigmoideal debido a que hay tres etapas totalmente diferenciadas en la reacción:

1. Limitaciones a la transferencia de materia al principio de la metanolisis hasta que se alcanza una concentración mínima de metilésteres que actúan como colsolvente.
2. Control exclusivo de la reacción química
3. Equilibrio químico que limita el avance de la reacción

La combinación de estas tres etapas origina una curva sigmoideal que tiene una caída más o menos brusca dependiendo de las condiciones iniciales a las que se lleve a cabo el experimento. Es decir, que si las condiciones de operación son más extremas en términos de temperatura y ratio metanol: aceite, las limitaciones a la transferencia de materia en la parte inicial de la reacción serán menos pronunciadas, originando una curva sigmoideal menos notable. En cambio, si las condiciones iniciales de temperatura y de ratio metanol: aceite están en sus valores más bajos y además el porcentaje de catalizador es elevado la curva sigmoideal será mucho más pronunciada.

El mecanismo cinético propuesto que sigue la tendencia sigmoideal ajusta los datos experimentales de forma satisfactoria. Para determinar la ecuación cinética, se consideraron las siguientes simplificaciones:

- (a) La metanolisis se produce debido a que los iones metóxido adsorbidos por la superficie sólida reaccionan con el aceite de Jojoba.
- (b) Como se mencionó anteriormente en los estudios preliminares, la contribución homogénea y la catálisis térmica no son significativas en el proceso.
- (c) Hay limitaciones a la transferencia de materia que tienen influencia en las primeras fases de la reacción.
- (d) En la fase final de la reacción se alcanza el equilibrio, por lo que no se obtienen más metilésteres o alcoholes monoinsaturados de cadena larga.
- (e) La metanolisis se describe con una ecuación cinética de primer orden.
- (f) No hay fenómeno de difusión interna debido a las características asociadas a la macroporosidad del catalizador
- (g) Las limitaciones a la transferencia de materia al principio de la reacción no impiden el curso de la metanolisis.
- (h) El equipo donde se realizaron los experimentos es un tanque agitado en el cual se mantienen constantes la temperatura y composición de los reactivos y productos en todos los puntos del reactor.

Teniendo en cuenta estas simplificaciones y el modelo cinético propuesto por Kesic et al en 2012, el modelo cinético se ha calculado a partir de las siguientes ecuaciones;

$$\frac{1}{k_{mt,A}} = \frac{a_0}{a \cdot (k_{mt,A})_0} \quad [4.7]$$

$$\frac{a}{a_0} = \left(1 + \alpha \cdot x_A^\beta\right) \quad [4.8]$$

$$k_{mt,A} = (k_{mt,A})_0 \cdot (1 + \alpha \cdot x_A^\beta) \quad [4.9]$$

$$\frac{dx_A}{dt} = k_{app} \cdot (1 - x_A) = \frac{k_{mt,A} \cdot k}{k_{mt,A} + k} \cdot (1 - x_A) \quad [4.10a]$$

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{(k_{mt,A})_0 \cdot (1 + \alpha \cdot x_A^\beta) \cdot k}{(k_{mt,A})_0 \cdot (1 + \alpha \cdot x_A^\beta) + k} \cdot (1 - x_A) \quad [4.10b]$$

$$k = k_{\infty} \cdot e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad [4.11]$$

$$(k_{mt,A})_0 = A \cdot g_{cat}^c \cdot C_{M,0}^d \cdot T^e \quad [4.12]$$

Donde:

- $x_A$  es la conversión del aceite de Jojoba
- $k$  la constante cinética de la reacción ( $\text{min}^{-1}$ )
- $k_{\infty}$  es el factor pre-exponencial ( $\text{min}^{-1}$ )
- $E_a$  es la energía de activación ( $\text{cal/mol}$ )
- $T$  es la temperatura (K)
- $g_{cat}$  es la cantidad de catalizador (g)
- $C_{M,0}$  es la concentración inicial de metanol ( $\text{mol/l}$ )
- $k_{mt,A}$  es el coeficiente de transferencia de material ( $\text{min}^{-1}$ )
- $(k_{mt,A})_0$  es el coeficiente inicial de transferencia de material ( $\text{min}^{-1}$ )
- $a$  es área interna específica ( $\text{m}^{-1}$ )
- $a_0$  es área interna específica inicial ( $\text{m}^{-1}$ )
- $\alpha, \beta, c, d, e$  son parámetros de ajuste

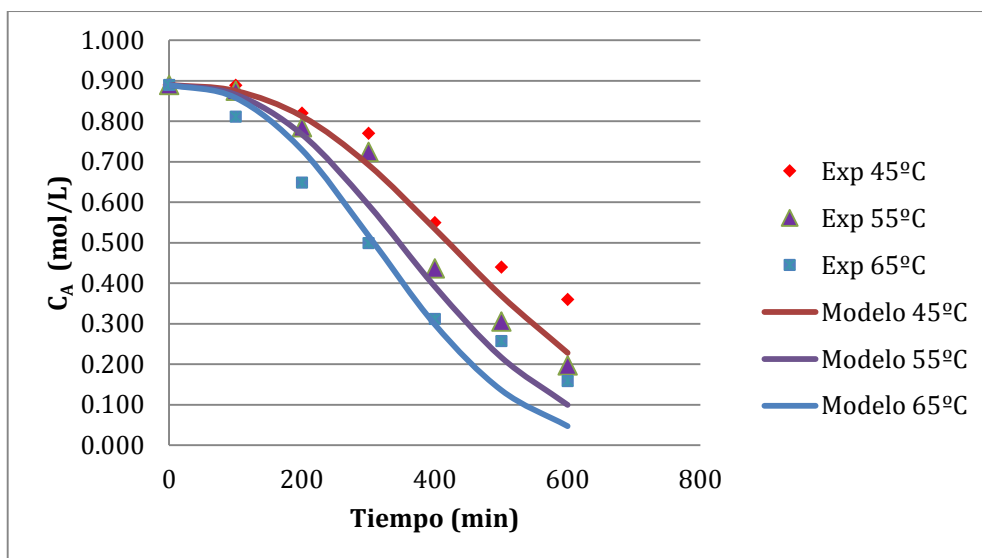
Una vez que la simulación con los datos experimentales obtenidos suponiendo el mecanismo sigmoideal descrito con anterioridad se ha completado, el modelo cinético final obtenido es el siguiente:

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{3,302 \times 10^{-7} \cdot C_{M,0}^{0.89} \cdot (1 + 59,7 \cdot x_A^{0.23}) \cdot 7292,02 \cdot e^{\left(-\frac{13518}{R \cdot T}\right)}}{3,302 \times 10^{-7} \cdot C_{M,0}^{0.89} \cdot (1 + 59,7 \cdot x_A^{0.23}) + 7292,02 \cdot e^{\left(-\frac{13518}{R \cdot T}\right)}} \cdot (1 - x_A) \quad [4.13]$$

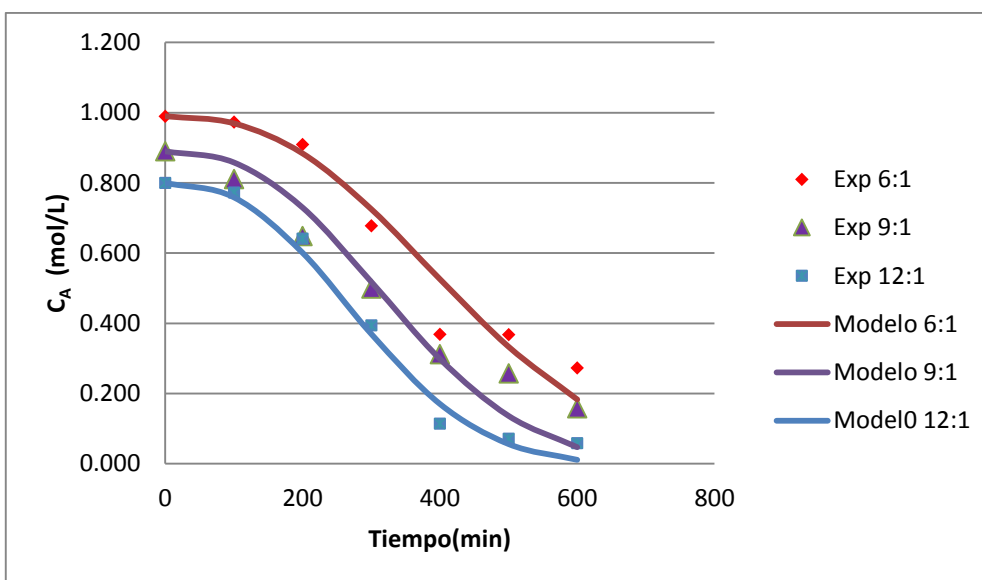
La suma de errores al cuadrado (SEC) con este modelo es de 0,99 mientras que el MSC asciende a 5,86, valores que representan una mejora en el ajuste con respecto a los modelos propuestos en la tabla 4.5

Por último, en los resultados de las Figuras 4.14 y 4.15 se muestra la bondad del ajuste realizado con el modelo cinético propuesto a diferentes temperaturas y ratios metanol:aceite, respectivamente. Debido a que se observa un efecto negativo en la

conversión de aceite cuando el porcentaje de catalizador asciende a un 10%, se anula la influencia positiva del catalizador vista cuando se incrementa el porcentaje de un 6 a un 8%, haciendo que el modelo no refleje en la ecuación la influencia del catalizador en la metanolisis del aceite de Jojoba, en el rango experimental propuesto.



**Figura 4.14:** Ajuste del modelo sigmoideal a diferentes temperaturas Condiciones: Concentración de catalizador 6%; Ratio metanol:aceite de 9:1



**Figura 4.15:** Ajuste del modelo sigmoideal a diferentes ratios metanol:aceite Condiciones: Concentración de catalizador 6%; Temperatura: 65°C

#### **4.4.2 Estudio de cristalización de la Jojoba transesterificada**

La cristalización consiste en la Separación de uno o varios de los componentes de una disolución líquida o fundida por contacto con la fase sólida generada a partir de aquella (McCabe and Smith, 2002). Como en cualquier operación de separación controlada tanto por la velocidad de transporte de materia como de calor, para el diseño de los aparatos donde se llevan a cabo las operaciones de cristalización hemos de hacer uso de los datos de equilibrio, entálpicos y cinéticos, que debemos conocer mediante determinación experimental, necesariamente ya que hasta la fecha se hace prácticamente imposible encontrar correlaciones teóricas que permitan reproducir los datos experimentales para estos sistemas sólido-fluido.

El primer paso en una cristalización consiste en disolver el producto a purificar en la mínima cantidad de disolvente apropiado en caliente con lo que se genera una disolución saturada. Al enfriar, la disolución se satura con respecto a uno de los componentes que se quiere purificar y se empiezan a formar pequeños núcleos de cristalización en las paredes del recipiente o en la superficie del líquido. Una vez que estos núcleos se han formado otras moléculas se agregan para formar un retículo cristalino. Por otra parte, el resto de componentes no llegan al punto de saturación con lo que permanecen en fase líquida. Los cristales obtenidos se filtran y se lavan con el mismo disolvente utilizado para eliminar posibles impurezas retenidas en el producto sólido obtenido. Si la pureza del sólido no es la que se esperaba el mismo proceso debe repetirse con el mismo disolvente (esto sería lo ideal) o con otro alternativo. El enfriamiento que se necesita para la formación de los cristales debería ser lo más lento posible para aumentar lo máximo la pureza del producto deseado (Dursk y Gokel, 2007).

Uno de los mayores problemas que se plantean a la hora de purificar un producto mediante cristalización es la elección del disolvente o mezcla de disolventes idónea. El éxito de esta etapa de separación está totalmente ligado a la elección correcta del disolvente. Los disolventes más utilizados en cristalizaciones son agua, metanol, etanol, hexano, tolueno, dietiléter y acetato de metilo. Al elegir disolvente una de las reglas que debe utilizarse es la de “semejante disuelve a semejante”. Un disolvente en el que la sustancia a recrystalizar es muy soluble será inadecuado, al igual que un disolvente en el

que el compuesto sea totalmente insoluble, incluso a temperaturas elevadas. La situación ideal convendría un disolvente en el cual el compuesto es relativamente insoluble a baja temperatura pero soluble a temperaturas elevadas. Otro de los factores que afectan a la elección de disolvente es su facilidad de eliminación. Es decir, que el disolvente no contribuya a la contaminación del material sólido una vez recrystalizado. Por último, hay que tener en cuenta la temperatura a la cual se produce la cristalización para que todo el producto que se cristalice no sea disolvente congelado y que el disolvente no sea reactivo con la mezcla a tratar (Dursk y Gokel, 2007).

En ocasiones ningún disolvente en particular cumple con todos los requisitos mencionados anteriormente por lo que hay que recurrir a una mezcla de disolventes. Normalmente la mezcla se basa en la solubilidad de los disolventes entre sí y en la gran afinidad del compuesto a purificar por uno de ellos y relativamente bajo por el otro disolvente. Otra de las condiciones es que los disolventes tengan un punto de ebullición cercano entre sí para que no haya pérdida de ninguno de los disolventes en el proceso de calentamiento y adición. Por último, los disolventes deben ser totalmente miscibles entre sí para que no haya una formación de una tercera fase durante la cristalización. (Dursk y Gokel, 2007).

A partir de las características que un buen disolvente o mezcla de disolventes deben tener para que el proceso de cristalización se lleve a cabo de forma óptima se realizaron estudios con hexano, dietiléter, acetato de etilo, metanol, etanol y pentano puros y mezclas de los mismos a distintos ratios másicos (Tabla 4.6). Como se observa en la Tabla 4.6, la mezcla de disolventes que desencadenó un mejor rendimiento tras dos recrystalizaciones fue la formada por hexano: dietiléter en un ratio másico de 3:1.



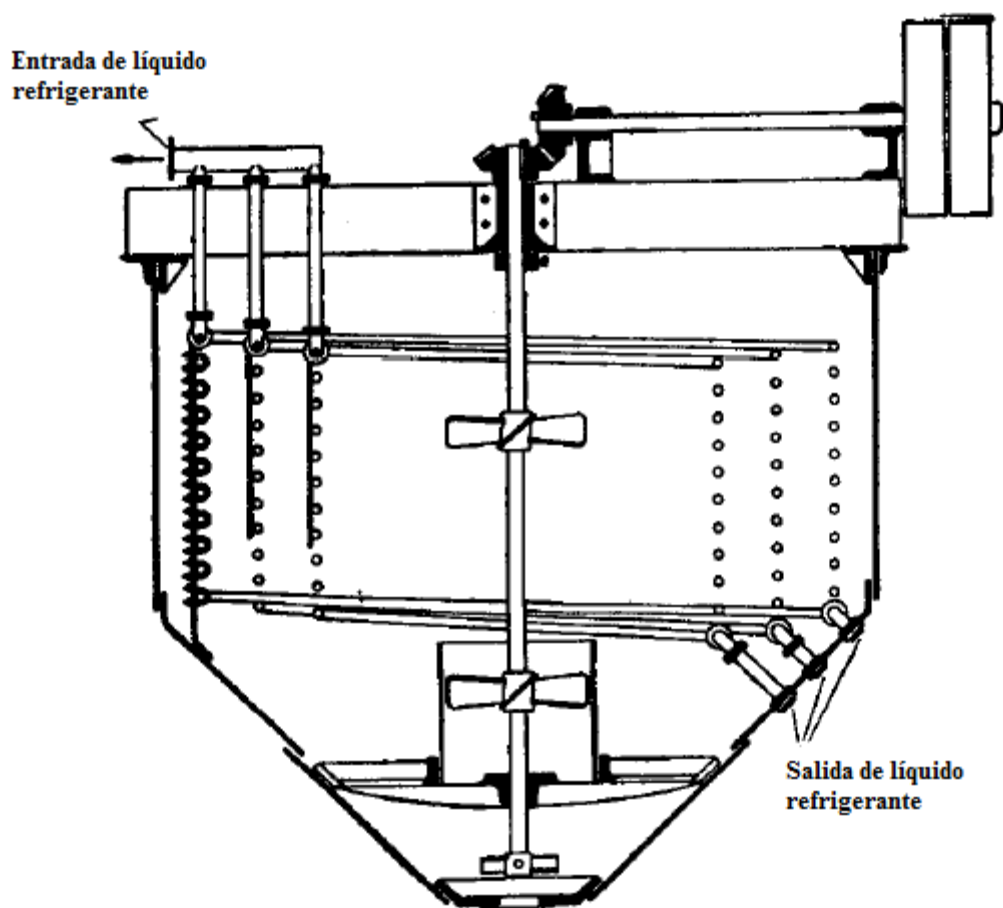
**Tabla 4.6:** Rendimiento de la cristalización de la Jojoba transesterificada con diferentes sistemas de disolventes

Sistema de disolventes	Ratio	Alcoholes (g)	Rendimiento (%)	% 11-Eicosenol	% 13-Docosenol	% 15-Tetracosenol
Hexano/Dietiléter	1:1	36,2	88	42,2	48,2	9,1
Hexano/Dietiléter	2:1	39,6	91	43,2	46,9	9,3
Hexano/Dietiléter	3:1	48,9	98	37,3	52	9,9
Hexano Puro		41,8	93	37,1	51	11
Hexano/Acetato de etilo	3:1	27,8	84	30,9	56	13
Hexano/Diclorometano	3:1	28,6	81	43,8	44	12
Hexano/Etanol	3:1	31,2	83	39	48	13
Hexano/Metanol	3:1	29,8	84	40	48	12
Pentano/Dietiléter	3:1	47,3	97	37,7	51,2	10,5
Pentano Puro		43,1	96	37,4	51	11
Dietiléter		35,7	86	36	50	14

Por otra parte, los tipos de cristalizadores industriales que se utilizan en la actualidad son los siguientes:

- **Cristalizadores de tanque:** son depósitos termostatzados, donde al variar la temperatura del sistema disminuye la solubilidad del compuesto que se quiere cristalizar.
- **Cristalizadores evaporadores:** son balsas de gran tamaño donde se produce la evaporación de parte del disolvente mediante calefacción (solar o por aire caliente), aumentando la concentración de soluto y con ello su cristalización
- **Cristalizadores de vacío:** son recipientes cerrados donde al efectuar vacío, se provoca la evaporación de parte del disolvente y con ello la insolubilización del soluto

Debido a que la cristalización se lleva a cabo a una temperatura extremadamente baja con respecto a los valores con los que se suele operar en un proceso de separación de este tipo (normalmente se trabaja en un intervalo de 0-100°C) el equipo industrial que se ha elegido para llevar a cabo cada una de las dos cristalizaciones es un cristizador tipo tanque con serpentín (Figura 4.16)

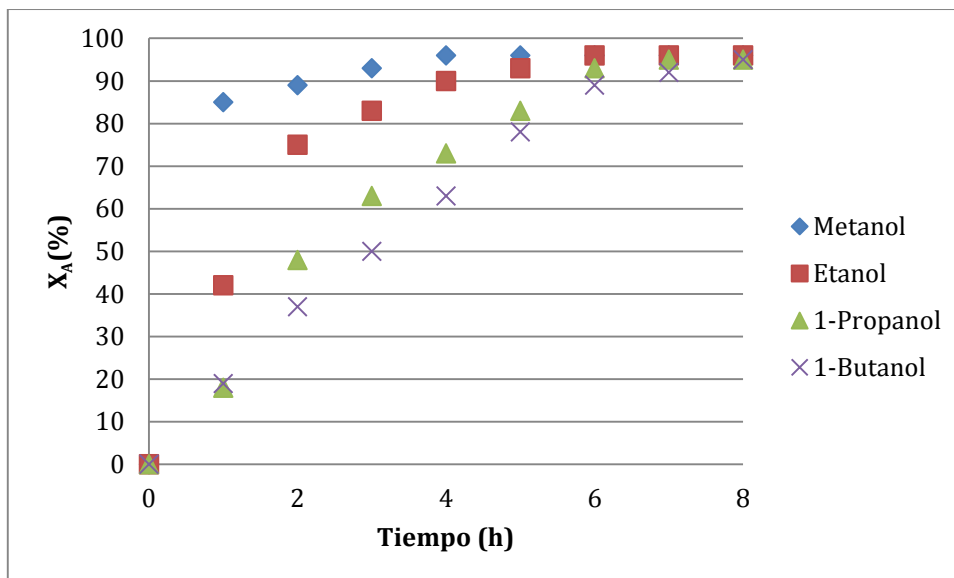


**Figura 4.16:** Cristalizador tipo tanque agitado con serpentín

#### **4.5 Transesterificación de aceite de jojoba con distintos alcoholes de cadena corta.**

Una vez que se ha estudiado la reacción de metanolisis del aceite de Jojoba con diversos sistemas catalíticos y se ha implementado como etapa inicial en la biorefinería proyectada, el siguiente paso ha sido llevar a cabo una comparación de la transesterificación con otros alcoholes de cadena corta junto con un estudio de las propiedades de los productos obtenidos. Concretamente se ha llevado a cabo la reacción de transesterificación del aceite de Jojoba con metanol, etanol, 1-propanol y 1-butanol usando metóxido potásico como catalizador. A partir de los resultados de la Figura 4.17, se observa un descenso en la reactividad cuando aumenta el tamaño del anión alcóxido formado durante la transesterificación. Esto es debido a que se produce un descenso en la capacidad de ceder electrones en el alcohol de cadena corta al aumentar el tamaño de la cadena de carbonos (Schridharan y Mathai, 1974). Por otra parte se ha podido

observar de una forma cualitativa un descenso en la miscibilidad de la mezcla de reacción al aumentar el tamaño del alcohol de cadena corta. Este descenso se ha visto acentuado en el caso de la propanolisis y de la butanolisis (El Boulifi et al, 2015) y se ha traducido en una disminución de la extensión de reacción.



**Figura 4.17:** Comparación de la reacción de transesterificación de aceite Jojoba catalizado con metóxido potásico (1,5%) usando distintos alcoholes de cadena corta: Ratio alcohol:aceite=6:1. Temperatura para metanolisis de 65°C, etanolisis de 75°C, propanolisis de 78°C y butanolisis de 85°C

#### 4.5.1 Propiedades de los alquilésteres derivados de la transesterificación de aceite de jojoba con distintos alcoholes de cadena corta.

Una vez que las reacciones se han llevado a cabo junto con los procesos de lavado y destilación para purificar el producto transesterificado se han analizado las propiedades más significativas de los productos como biocombustible. Los productos obtenidos después de la transesterificación se han etiquetado en función del alcohol de cadena corta que se ha utilizado en la reacción. Por lo tanto hay cuatro productos diferentes según se haya utilizado metanol, etanol, 1-propanol o 1-butanol, respectivamente (MJT, EJT, PJT y BJT) y llevan consigo una cantidad variable de aceite que no ha reaccionado y de alcoholes de jojoba. Como se observa en la Figura 4.17, todos los productos alcanzan una conversión de equilibrio ( $X_A \approx 95\%$ ).

Debido a la presencia de alcoholes de jojoba en el medio de reacción, que tienen un efecto en las propiedades a analizar, el siguiente paso ha sido la separación de los alcoholes monoinsaturados del resto de producto de reacción. Esta separación se ha

llevado a cabo mediante una columna cromatográfica y no por cristalización criogénica. La separación por columna cromatográfica de MJT; EJT y BJT fue realizada por uno de los miembros del grupo de investigación y no es objeto de esta Tesis Doctoral. Dicha separación ha originado cuatro nuevos productos en función de si el alcohol de cadena corta utilizado es metanol, etanol, 1-propanol o 1-butanol: FAME, FAEE, FAPE y FABE, respectivamente.

**Tabla 4.7:** Propiedades de alquilésteres

Propiedad	MJT	FAME	EJT	FAEE	PJT	FAPE	BJT	FABE	EN14214
<b>Viscosidad (cSt)</b>	13,9	7,45	14,1	8,24	16,84	9,03	18,32	9,82	3.50 - 5.00
<b>Humedad (%)</b>	0,03	0,03	0,03	0,02	0,015	0,015	0,03	0,02	Max 0.05
<b>Índice de Yodo (I<sub>2</sub>/100g)</b>	80	74,7	-	76,15	-	-	69,1	63,8	Max. 120
<b>Densidad a 15°C(g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,865	0,836	0,882	0,853	0,891	0,861	0,907	0,876	Min 0.86-Max 0.90
<b>Estabilidad oxidación (h)</b>	2,05	3,05	3,19	4,83	4,38	6,06	6,15	6,89	
<b>POFF (°C)</b>	7	-5	6	-6	3	-7	-1	-8	Verano ≤ 0 Invierno ≤ -10
<b>CP (°C)</b>	6	-2	5	-3	4	-6	1	-11	--
<b>PP (°C)</b>	6	-6	3	-7	0	-8	-3	-12	--
<b>Acidez (mg/g)</b>	0,203	0,01	-	0,23		0,19	0,17	0,087	Max. 0.5
<b>MJT:</b> Jojoba Transesterificada con metanol			<b>FAME:</b> Metilésteres + aceite de Jojoba no reaccionado						
<b>EJT:</b> Jojoba Trasnesterificada con etanol			<b>FAEE:</b> Etilésteres + aceite de Jojoba no reaccionado						
<b>PJT:</b> Jojoba Transesterificada con propanol			<b>FAPE:</b> Propilésteres + aceite de Jojoba no reaccionado						
<b>BJT:</b> Jojoba Transesterificada con butanol			<b>FABE:</b> Butilésteres + aceite de Jojoba no reaccionado						

#### 4.5.1.1 Viscosidad cinemática

La viscosidad cinemática es una medida del grado de fluidez que tiene el biocombustible y está directamente relacionada con las propiedades en frío del biodiesel. A la vista de los resultados de la tabla 4.7, los productos derivados de la transesterificación que no se han purificado en la columna cromatográfica tienen una viscosidad más elevada que el caso de los alquilésteres purificados. Este hecho se debe a que los alquilésteres purificados ya no presentan alcoholes de jojoba en su composición que son los que incrementan significativamente la viscosidad en la jojoba transesterificada. Por otra parte se observa un incremento en la viscosidad de los alquilésteres purificados al aumentar la cadena de carbonos que se traduce en un

aumento de aproximadamente un 25% en la viscosidad de los butilésteres con respecto a los metilésteres.

#### **4.5.1.2 Propiedades en frío**

Como se ha indicado anteriormente, hay tres propiedades para certificar la calidad que tiene un biodiesel: el punto de obstrucción de filtro en frío (POFF), el punto de niebla (CP) y el punto de escurrimiento (PP). La propiedad que más se utiliza para la determinación de las propiedades en frío es el POFF debido a que tiene mayor fiabilidad al proporcionar los resultados (Park et al 2008).

Como en el caso de la viscosidad cinemática, estas propiedades mejoran sensiblemente cuando se elimina la presencia de los alcoholes de jojoba como muestran los resultados de la tabla 4.7. Pero al contrario que en el caso de la viscosidad, las propiedades en frío mejoran cuando se aumenta la cadena de carbonos ya que disminuye en punto de fusión de la mezcla de alquilésteres. En conclusión, el compuesto que tiene las mejores propiedades en frío entre los estudiados son los butilésteres de jojoba purificados (POFF= -8°C).

#### **4.5.1.3 Estabilidad a la oxidación**

Como se observa en la tabla 4.7 la normativa europea UNE EN 141214 que establece que la estabilidad a la oxidación del biodiesel debe ser superior a 8 h no se cumple para ninguno de los compuestos estudiados. Esta propiedad depende del peso molecular y del número de insaturaciones del compuesto (El-Boulifi et al, 2015). Más concretamente, la estabilidad a la oxidación de un compuesto mejora al aumentar su peso molecular y cuando disminuye el número de insaturaciones. Los compuestos sin purificar que tienen alcoholes de jojoba en su composición presentan un contenido mayor en insaturaciones, por lo que su estabilidad a la oxidación es menor con respecto a los compuestos purificados. En el caso de los alquilésteres purificados, como se están comparando compuestos que tienen el mismo tipo de insaturaciones, ya que todos derivan de la misma materia prima, la diferencia radica en el alcohol de cadena corta utilizado para llevar a cabo la transesterificación. En conclusión, el compuesto que tiene la mayor estabilidad a la oxidación entre los estudiados son los butilésteres de jojoba purificados (Estabilidad a la oxidación= 6,89 h)

## 4.5 Bibliografía

1. Apuntes de Ingeniería Química uc3m  
<http://ocw.uc3m.es/ingenieria-quimica/quimica-ii/material-de-clase-1/MC-F-002.pdf>
2. Durst H y Gokel G (2007), Química Orgánica Experimental. Editorial Reverte.
3. El Boulifi N, Sánchez M, Martínez M, Aracil J. (2015), Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts. Industrial Crops and Products, 69, 244-250.
4. Kouzu M., Hidaka J. (2013), Purification to remove leached CaO catalyst from biodiesel with the help of cation-exchange resin, Fuel, 105, 318-324
5. Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F. (2007) Possible methods for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11 (6), 1300- 1311.
6. Marchetti, J.M.; Errazu, A.F. (2008) Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, Biomass and Bioenergy, 32 (9), 892- 895.
7. McCabe WL, Smith JC, Harriot P (2002), Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, 6ª Edición. McGraw Hill.
8. Zhang P, Han Q, Fan M, Jiang P. (2014), A novel waste water scale-derived solid base catalyst for biodiesel production Fuel, 124, 66-72
9. Park Y, Lee D, Kim D, Lee J, Lee K (2008), The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel Catalysis Today, 131, I238-243
10. Sánchez M , Navas M, Ruggera J, Casella M, Aracil J, Martínez M. (2014), Biodiesel production optimization using  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ . Energy, 73, 661-669.

11. Sánchez M, Marchetti J, El-Boulifi N, Aracil J, Martínez M. (2015), Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst. *Chemical Engineering Journal.*, 262, 460-647.
12. Sánchez M, Bergamin F, Peña E, Martínez M, Aracil J (2015), Alternative Biofuels for aviation from Jatropha Oil: Comparative fuel properties and optimization study. *Fuel*, 143 (1) 183-185.
13. Serrano M, Oliveros R, Sánchez M, Morachini A, Martínez M, Aracil J. (2014), Influence of blending Vegetable oil methyl esters on biodiesel fuel properties: Oxidative stability and cold Properties. *Energy*, 65, 109-115
14. Soares AP, Puna J, Correia MJN, Nogueira I, Gomes J, Bordado J (2013), Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils (WFO) *Fuel Processing Technology*, 116, 94-100
15. Sridharan, R., and I. M. Mathai. (1974). Transesterification reactions. *J. Sci. Ind. Res.* 33(4), 178-187.
16. Veljkovic V', Stamenković O, Todorović Z, Lazić M, Skala D. (2009), Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide *Fuel*, 88 (9), 1554-1562

## **5. Biorefinería de Aceite de Jojoba para la obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga.**

### **5.1 Simulación del Proceso**

Una vez que las condiciones de operación del proceso de obtención de alcoholes monoinsaturados de cadena larga se han estudiado y optimizado, el siguiente paso fue escalar el proceso mediante el diseño de una biorefinería que procesa 5000 t/ año. Esta biorefinería tendrá tres partes totalmente diferenciadas:

- Metanolisis del aceite de Jojoba catalizada con la concha de mejillón calcinada
- Cristalización en dos etapas de la Jojoba transesterificada en la que se separan los metilésteres de los alcoholes Jojobílicos
- Tratamiento y purificación de los disolventes utilizados en las etapas de cristalización.

Como se ha detallado con anterioridad en el estudio cinético (Sánchez et al, 2014), las condiciones de operación óptimas en la metanolisis serían: 65°C de temperatura de operación, 10 horas de tiempo de reacción, ratio metanol:aceite de 9:1 y un porcentaje inicial de catalizador de un 8%. Por otra parte, también se han optimizado las condiciones de operación en las etapas de cristalización, sabiendo que son necesarias dos cristalizaciones para recuperar la máxima cantidad de alcoholes monoinsaturados posibles. Los disolventes utilizados en ambas cristalizaciones han sido hexano y dietiléter en una proporción de 3:1. La temperatura necesaria para llevar a cabo la separación de los alcoholes con respecto a los metilésteres y al aceite de Jojoba no reaccionado es de -20°C (Sánchez et al, 2014). Además, al finalizar la primera etapa de cristalización la recuperación de alcoholes Jojobílicos presentes en la Jojoba transesterificada es de un 60%, mientras que en la segunda cristalización asciende a un 97%.

La biorefinería propuesta tiene la capacidad de tratar unas 5000 t/año de aceite de Jojoba y la simulación del proceso ha sido llevada a cabo mediante dos softwares: Super Pro Designer® y Aspen Plus®. Para fijar las bases de la simulación, en primer



lugar se fija el factor de servicio, que determina las horas en que la planta estará operativa a lo largo del año. Suponiendo un tiempo de operación de 7920 horas/año, el factor de servicio se calcula según la ecuación 5.1:

$$\text{Factor de servicio} = \frac{\text{horas}_{\text{operación}}}{\text{horas}_{\text{año}}} = \frac{7920}{8760} = 0,90 \quad [5.1]$$

De esta forma, se puede obtener la capacidad de operación horaria, que será la base para el diseño y que es de unas 0,63 t/hora. Con esta base de cálculo se van a poder realizar el resto de operaciones que van a hacer posible la simulación de la biorefinería.

El proceso de operación se lleva de forma continua y el diagrama de flujo de la biorefinería se encuentra en Anexos. Como se observa en el diagrama de flujo hay tres fases diferenciadas. En la primera fase, se produce la reacción de transesterificación del aceite de Jojoba, se filtra el catalizador y se elimina el exceso de metanol mediante una destilación flash. La siguiente etapa consiste en la cristalización criogénica de la Jojoba transesterificada para la obtención de los alcoholes monoinsaturados mediante la utilización de dos disolventes orgánicos que son hexano y dietiléter. Finalmente, se purifican las corrientes obtenidas en las etapas de cristalización mediante una columna de rectificación.

### 5.1.1 Etapa de transesterificación

En esta etapa, el aceite de Jojoba (corriente 1), el metanol en exceso (corriente 2) y las conchas de mejillón calcinadas (corriente 7) entran al reactor de transesterificación (R-110) que trabaja a 65°C y a presión atmosférica. El reactor R-110 es de mezcla completa y opera de forma isoterma. El intercambio de calor se produjo mediante una camisa en la que el fluido calefactor es vapor saturado. El agitador utilizado es una pala de sólidos que opera con un número de potencia de 1,37. El tiempo de reacción es de 10 horas y a continuación se elimina el exceso de metanol mediante un destilador flash (F-110). Las condiciones de operación del F-110 son de 135°C y 0,8 atm para obtener un metanol de una pureza superior al 99,5 % que puede ser recirculado de nuevo al proceso.

### 5.1.1.1 Diseño del reactor de transesterificación

Como se ha dicho anteriormente, el reactor de transesterificación trabaja a 65°C a presión atmosférica y trata un flujo másico de aceite de Jojoba de 0,63 t/h. El cálculo del volumen del reactor se llevó a cabo mediante la ecuación asociada al balance de materia en un tanque agitado:

$$\frac{V}{F_{A0}} = \frac{x_A}{(-r_A)} \quad [5.2]$$

Siendo  $V$  el volumen del reactor,  $F_{A0}$  el flujo molar inicial de aceite de Jojoba,  $x_A$  la conversión de aceite a la salida del reactor,  $r_A$  la velocidad de reacción a la salida del reactor. A continuación, se calculan las dimensiones del reactor; es decir, la altura, el diámetro y el área del equipo. Para el cálculo de las dimensiones, se utilizará la suposición de igualdad de diámetro y altura en los reactores. Para el cálculo de estas magnitudes se utilizarán las expresiones 5.3 y 5.4. Para el cálculo del espesor del reactor se utilizará la expresión de la norma ASME para recipientes a presión (ecuación 5.5).

$$V = \frac{\pi}{4} \cdot D^2 \cdot H \xrightarrow{D=H=L} V = \frac{\pi}{4} \cdot L^3 \quad [5.3]$$

$$A = \pi \cdot L^2 + \frac{\pi}{4} \cdot L^2 \quad [5.4]$$

$$e = \frac{p \cdot R}{S - 0,6 \cdot P} \quad [5.5]$$

Siendo  $p$  la presión de diseño,  $R$  el radio del tanque y  $S$  la tensión de diseño (máximo esfuerzo permisible para el material, que depende de la temperatura de diseño y el material en cuestión). La presión de diseño, que es el valor que se toma para el cálculo del espesor del recipiente, se calcula en función de la presión de operación ( $p_0$ ) como se puede observar en la ecuación 5.6. El material elegido es acero al carbono SA 515 de grado 55 (según el código ASME) que a la presión y a la temperatura de almacenamiento permiten saber que la tensión de diseño es de 13700 psi. Al espesor calculado por la ecuación 5.5, se le debe sumar el un espesor de corrosión de 3,18 mm

(1/8'') al no tratar con fluidos especialmente corrosivos. Su consideración es imprescindible debido a que la erosión podría afectar al equipo y sobre todo a su resistencia mecánica.

$$p=p_0+30\text{psi} \quad [5.6]$$

Los valores de diseño del reactor de transesterificación R-110 se encuentran en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1:** Datos de diseño del reactor R-110

<b>Volumen (L)</b>	720
<b>Diámetro (m)</b>	0,97
<b>Altura (m)</b>	0,97
<b>Área (m<sup>2</sup>)</b>	3,69
<b>Espesor (mm)</b>	4,77

Una vez que son conocidas las dimensiones del reactor se deben determinar las características de la agitación. El agitador elegido es una pala de sólidos y la agitación es de 1,37 Np. Como punto de partida para el diseño del agitador, se utilizan las proporciones típicas que se observan en la ecuación 5.7 (McCabe-Smith, 6ªEd).

$$\frac{D_a}{D} = \frac{1}{3} \quad \frac{J}{D} = \frac{1}{12} \quad \frac{E}{D} = \frac{1}{3} \quad \frac{W}{D_a} = \frac{1}{5} \quad \frac{L}{D_a} = \frac{1}{4} \quad [5.7]$$

Donde:

- ✓ **D** es el diámetro del reactor (m)
- ✓ **D<sub>a</sub>** es el diámetro del agitador (m)
- ✓ **E** es la distancia existente entre el centro del agitador y el fondo del tanque (m)
- ✓ **J** es la anchura del tabique deflector (m)
- ✓ **W** es la anchura de pala (m)
- ✓ **L** es la longitud de pala (m)

Por otra parte también se va a calcular la potencia necesaria que debe tener el agitador para alcanzar condiciones de operación equivalentes a las que se llevaron a

cabo en el reactor a escala de laboratorio. Para ello, se va a aplicar la ecuación 5.8 en la que a partir del número de potencia ( $N_p$ ), la densidad del fluido ( $\rho$ ), la velocidad de agitación ( $n$ ) y el diámetro del agitador se calcula la potencia del agitador ( $P$ ).

En la Tabla 5.2, se encuentran los datos de diseño del agitador del reactor R-110.

$$N_p = \frac{P}{\rho n^3 D_a^5} \quad [5.8]$$

**Tabla 5.2:** Datos de diseño del agitador del reactor R-110

<b>D<sub>agitador</sub>(m)</b>	0,32
<b>J(m)</b>	0,08
<b>E(m)</b>	0,32
<b>W(m)</b>	0,06
<b>L(m)</b>	0,08
<b>P( kW)</b>	7,92

Por último, se va realizar el diseño de la camisa calefactora que va a rodear al reactor R-110. Para ello, se deben conocer las necesidades de fluido calefactor para alcanzar la isothermicidad en el medio de reacción. En cuanto a las dimensiones de la camisa calefactora, se supone que la camisa rodea completamente al recipiente, y por lo tanto tiene la misma superficie. Con respecto a las necesidades de fluido calefactor, se debe conocer el coeficiente global de transferencia de calor (ecuaciones 5.9 y 5.10) y despejar la temperatura del fluido calefactor de la ecuación 5.11. Las ecuaciones 5.9 y 5.10 están asociadas a una camisa para intercambio de calor y se encuentran en el *Applied Chemical Process Design* de Aerstin y Street.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_o} + R_d + R_w \quad [5.9]$$

$$\frac{h_i \cdot D_i}{k} = 0,36 \cdot \left( \frac{n \cdot D_a^2 \cdot \rho}{\mu} \right)^{2/3} \cdot \left( \frac{C_p \cdot \mu}{k} \right)^{1/3} \cdot \left( \frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad [5.10]$$

$$Q = U \cdot A \cdot (T_c - T_R) \quad [5.11]$$

Donde:

- ✓ **U** es el coeficiente global de transmisión de calor ( $\text{W/m}^2\text{K}$ )
- ✓  **$h_i$**  es el coeficiente individual del líquido a calentar ( $\text{W/m}^2\text{K}$ )
- ✓  **$h_o$**  es el coeficiente individual del líquido calefactor ( $\text{W/m}^2\text{K}$ )
- ✓  **$R_d$**  es el factor de suciedad del medio ( $\text{m}^2\text{K/W}$ )
- ✓  **$R_w$**  es la resistencia de la pared ( $\text{m}^2\text{K/W}$ )
- ✓  **$D_i$**  es el diámetro del recipiente (m)
- ✓  **$D_a$**  es el diámetro del agitador (m)
- ✓ **K** es la conductividad térmica del líquido a calentar ( $\text{W/mK}$ )
- ✓ **N** es la velocidad de giro del agitador (rad/s)
- ✓  **$\rho$**  es la densidad del líquido a calentar ( $\text{kg/m}^3$ )
- ✓  **$\mu$**  es la viscosidad del líquido (kg/ms)
- ✓  **$\mu_w$**  es la viscosidad del líquido en la pared (kg/ms)
- ✓  **$C_p$**  es el calor específico del líquido a calentar ( $\text{J/kgK}$ )
- ✓ **A** es el área de la camisa calefactora ( $\text{m}^2$ )
- ✓  **$T_c$**  es la temperatura del líquido calefactor (K)
- ✓  **$T_R$**  es la temperatura del líquido en el reactor (K)
- ✓ **Q** es el calor intercambiado entre los fluidos (kJ/h)

Hay que indicar que los valores de  $h_o$ ,  $R_d$  y  $R_w$  están tabulados en el citado libro cuando se utiliza agua líquida o vapor de agua como fluido calefactor. En este caso se utilizará agua líquida, debido a que el salto de temperatura que se requiere es bastante moderado. En la tabla 5.3 se resumen los resultados obtenidos para el reactor de transesterificación R-110.

**Tabla 5.3:** Transmisión de calor en reactor R-110

<b>Q (J/s)</b>	20299,8
<b>A (m<sup>2</sup>)</b>	3,69
<b>h<sub>0</sub> (W/m<sup>2</sup>K)</b>	1703,5
<b>R<sub>d</sub> (m<sup>2</sup>K/W)</b>	0,0018
<b>R<sub>w</sub> (m<sup>2</sup>K/W)</b>	0,00176
<b>D<sub>i</sub> (m)</b>	0,97
<b>D<sub>a</sub> (m)</b>	0,32
<b>k (W/mK)</b>	0,114
<b>Re</b>	41682
<b>C<sub>p</sub> (J/kgK)</b>	2020
<b>h<sub>i</sub> (W/m<sup>2</sup>K)</b>	306,1
<b>U(W/m<sup>2</sup>K)</b>	172,6
<b>T<sub>c</sub> (K)</b>	370
<b>T<sub>c</sub> (°C)</b>	97

Para finalizar con el diseño del sistema de calefacción, se calcula la cantidad de agua de calefacción necesaria para conseguir la isothermicidad en el reactor de transesterificación. Se ha elegido una calefacción con agua líquida a 100°C debido a la necesidad energética calculada anteriormente. El caudal de agua líquida se calcula con las tablas de propiedades termodinámicas (Perry y Green, 1999), con el valor de la entalpía y volumen específico a una temperatura y presión determinadas. El caudal mínimo de agua a 100 grados necesaria para alcanzar isothermicidad en el reactor y que circula con una velocidad de 1 m/s (Walas S.M.,1988) es de aproximadamente 75 l/h.

#### **5.1.1.2 Diseño del Flash de recuperación del exceso de metanol F-110**

Como se ha comentado anteriormente, debido a que se trabaja con un ratio molar en exceso de 9:1 en la metanolisis del aceite de Jojoba, se debe recuperar con la mayor pureza posible ese excedente de metanol al finalizar la reacción. El límite de pureza que se va fijar para poder recircular ese excedente de metanol a la etapa inicial del proceso es el marcado por las especificaciones comerciales (99,5%.) Además hay que tener en cuenta la composición de la corriente de cola de F-110 debido al elevado contenido de

metanol en la Jojoba transesterificada afectaría a las etapas de cristalización posteriores. Por lo tanto se limita la concentración de metanol en cola a un máximo de un 1%. Para conocer y optimizar las condiciones de operación del Flash F-110 se ha utilizado el software Aspen Plus®. Finalmente las condiciones de operación en F-110 fueron una presión de 0,8 atm y una Temperatura de 135 °C para asegurar que las composiciones cumplen con las especificaciones propuestas (Concentración de metanol>99,5%) y de cola (Concentración de metanol<1%). El volumen necesario para el equipo F-110 es de aproximadamente de 1200 l.

### **5.1.2 Primera etapa de cristalización**

Una vez que se ha acondicionado la Jojoba transesterificada (corriente 6), esta corriente va a parar al mezclador M-110 junto con una corriente de hexano:dietiléter en la proporción óptima obtenida en el laboratorio de 3:1 (corriente 8). El volumen del mezclador M-110 es de 5300 l. A continuación esta mezcla se introduce en el primer cristizador C-110 a -20°C y con un tiempo de operación de 24 h para que la separación entre los alcoholes monoinsaturados de los FAME y del aceite de Jojoba sin reaccionar se pueda producir. Como se ha mencionado anteriormente, la separación se produce en dos etapas obteniéndose un rendimiento de un 60% (Patente de alcoholes). Debido a que el tiempo de operación en esta etapa es muy elevado se ha decidido realizar la cristalización en 6 tanques independientes con un volumen unitario de 24 m<sup>3</sup>. Como se detallará en el estudio económico de la biorefinería, las etapas de cristalización suponen un 60% del coste total de todos los equipos. Al finalizar la cristalización se obtienen dos corrientes diferenciadas: una corriente sólida rica en alcoholes monoinsaturados (corriente 9) y una corriente líquida rica en FAME y aceite sin reaccionar (corriente 13). La corriente 13 aún tiene un porcentaje muy elevado de alcoholes insaturados que se pueden obtener mediante una segunda etapa de cristalización.

En cuanto a las necesidades energéticas del primer cristizador hay que incidir en que el sistema de intercambio elegido es un serpentín (Figura 4.15) en el que va a circular freón 12 para alcanzar isothermicidad en el equipo. Debido a que es un cristizador que trabaja a una temperatura muy baja y con fluidos de muy diferentes polaridades y propiedades físico-químicas, el trabajar en un sistema totalmente en

continuo se ha descartado por su extrema complejidad a la hora de la retirada y lavado de los cristales formados en continuo. Por ello, se ha decidido trabajar en semicontinuo en las etapas de cristalización con un sistema de 6 tanques de  $50 \text{ m}^3$  que permitan que la planta global pueda operar sin ningún tipo de limitación. El cálculo se ha hecho a partir del volumen necesario para almacenar 8 horas de flujo volumétrico y teniendo en cuenta que uno de los equipos estará en stand-by por si hay algún imprevisto en alguno de los tanques. La velocidad de agitación en este tipo de sistemas es bastante baja para favorecer el proceso de nucleación y es de 7 rpm. Con respecto al serpentín, hay que reseñar que su principal ventaja es que no hay limitaciones en el área de intercambio que se puede instalar en el equipo, aunque ocupa un volumen importante dentro del equipo que se traduce en un mayor coste económico. En este caso, se va a suponer un área de intercambio equivalente al área del recipiente como primera hipótesis

El coeficiente global de transmisión de calor elegido para el sistema freón 12-jojoba transesterificada más disolventes orgánicos es de  $260 \text{ W/m}^2\text{K}$ . Como en el caso del cálculo de las necesidades energéticas en el reactor de transesterificación se va a calcular la temperatura mínima y el volumen de agente de intercambio necesarios mediante la ecuación que relaciona el caudal de calor con el coeficiente global de transferencia de materia (Ecuación 5.11) y el uso de las tablas termodinámicas. La temperatura de freón 12 que circula por el serpentín en el primer cristizador debe ser como mínimo de  $-28^\circ\text{C}$ . Si el agente usado es freón 12 a  $-30$  grados con una velocidad de paso de  $1 \text{ m/s}$  se necesita un caudal unos  $90 \text{ l/s}$  de agente de intercambio para alcanzar la isothermicidad en el primer cristizador.

#### **5.1.2.1 Diseño del Flash F-120**

El flash F-120 es aquel que se encarga del acondicionamiento del subproducto de la primera cristalización para que se puedan extraer los alcoholes monoinsaturados remanentes de la corriente 13 mediante una segunda etapa de cristalización. En este caso queremos que haya la menor cantidad posible de disolvente para poder llevar a cabo una segunda cristalización en la que se van a recuperar la mayor parte de los alcoholes de jojoba obtenidos en la reacción de transesterificación. Para ello, se ha llevado a cabo un análisis de sensibilidad para conocer las condiciones de operación



óptimas de este equipo de separación. El objetivo es que el porcentaje de hexano en cola de F-120 sea inferior a un 1% sin perder alcoholes de jojoba por cabeza. A una temperatura de 200 °C y presión de 0,8 atm el porcentaje de hexano por cola es inferior al 1% que se considera suficiente. El volumen del flash F-120 es de aproximadamente 990 l.

#### **5.1.2.2 Diseño del Flash F-130**

El flash F-130 se encarga de purificar los alcoholes monoinsaturados obtenidos en la primera etapa de cristalización criogénica (corriente 9). En este caso queremos un producto lo más puro posible en cola debido a que los alcoholes de jojoba cristalizados están mezclados con hexano y dietiléter, con trazas de aceite y metiléster. La variable sensible en este caso va a ser la pureza del hexano en cola del F-130. A una Temperatura de 100 °C y a presión atmosférica es suficiente para tener los alcoholes de jojoba con una pureza superior al 98% en cola que se considera suficiente. El volumen del flash F-130 es de aproximadamente 1700 l.

#### **5.1.3 Segunda etapa de cristalización**

Esta segunda etapa de cristalización tiene unas condiciones de operación análogas a la primera etapa aunque en este caso es la corriente 16 la que entra al mezclador M-120 con la corriente de disolventes hexano:dietiléter con una proporción de 3:1 (corriente 22). El volumen del mezclador M-120 es de 4000 l aproximadamente. Como en la primera etapa de cristalización el tiempo de operación es de 24 h, hecho que afecta significativamente al tamaño del sistema de cristalización. Por ese motivo, se ha decidido realizar la cristalización criogénica en 6 recipientes de 18 m<sup>3</sup> por unidad. El rendimiento de la suma de las dos cristalizaciones asciende a un 97% como se obtuvo experimentalmente en el laboratorio (Patente Alcoholes de Jojoba). En este caso también se obtiene una corriente sólida rica en alcoholes monoinsaturados (corriente 23) y una corriente líquida rica en FAME y en aceite que no ha reaccionado en la etapa de transesterificación (corriente 24) que se deben purificar mediante dos Flash, F-140 y F-150 respectivamente.

Para el segundo cristalizador se van a calcular las necesidades de fluido de intercambio de forma análoga que lo expuesto en el punto 4.5.2. En este caso, la cristalización tiene lugar de forma semicontinua en 6 tanques  $36 \text{ m}^3$  siguiendo la mismas premisas expuestas en la primera etapa de cristalización. Debido a que el caudal de fluido a cristalizar es diferente que en el caso anterior la temperatura de freón 12 que circula por el serpentín en el segundo cristalizador debe ser como mínimo de  $-27^\circ\text{C}$ . Si el agente usado es freón 12 a  $-30$  grados con una velocidad de paso de  $1 \text{ m/s}$  se necesita un caudal unos  $66 \text{ l/s}$  de agente de intercambio para alcanzar la isothermicidad en el segundo cristalizador.

#### **5.1.3.1      Diseño del Flash F-140**

El flash F-140 se encarga de purificar los alcoholes monoinsaturados obtenidos en la segunda etapa de cristalización criogénica (corriente 23). Como en la primera cristalización el objetivo es obtener un producto lo más puro posible en cola debido a que los alcoholes de jojoba cristalizados están mezclados con hexano y dietiléter, con trazas de aceite y metiléster. A una Temperatura de  $100^\circ\text{C}$  y a presión atmosférica es suficiente para tener los alcoholes de jojoba con una pureza superior al 98% en cola que se considera suficiente para su posterior uso industrial. Además son las mismas condiciones de operación que en el caso del F-130, por lo que el equipo se podría duplicar aumentando la rentabilidad del proceso global. El volumen del flash F-140 es de aproximadamente  $1700 \text{ l}$ , análogo al F-130.

#### **5.1.3.2      Diseño del Flash F-150**

El F-150 se encarga de purificar la corriente 24 que es rica en FAME y aceite de Jojoba sin reaccionar y que contiene hexano y dietiléter en su composición. El propósito de esta separación es el de obtener una corriente purificada que se pueda utilizar en la propia planta como biocombustible para la producción de energía eléctrica en la planta y que aumente sustancialmente la rentabilidad de la biorefinería. Se aplicó un análisis de sensibilidad en el que la variable a estudiar fue la fracción másica de hexano en cola del separador. A una temperatura de  $150^\circ\text{C}$  y a una presión de  $0,8 \text{ atm}$ , el contenido en

hexano de la corriente de cola del F-150 es inferior al 1% que se considera suficiente para el aprovechamiento de la corriente 31. El volumen del flash F-140 es de aproximadamente 1000 l.

#### **5.1.4 Etapa de purificación de los disolventes utilizados en la cristalización**

En algunas de las etapas que se han descrito anteriormente hay corrientes que contienen hexano y dietiléter que deben ser tratadas de la forma más conveniente posible al ser disolventes orgánicos que dañan el medio ambiente. Las corrientes que hay que tratar son 17, 19, 29 y 33 que provienen de los flash F-120, F-130, F-140 y F-150, respectivamente. Para su tratamiento, se ha decidido homogeneizar todas las corrientes mediante un mezclador M-130 que tiene un volumen de unos 9500 l. Posteriormente a la etapa de mezclado se lleva a cabo la purificación para la obtención de hexano con una pureza de al menos un 98%. Debido a los puntos de ebullición tan bajos y tan similares en el caso del hexano (68°C) y del dietiléter (35°C) no es posible la separación con un flash. Por lo tanto, se recurre a una columna de rectificación (T-120) que trabaje a presión atmosférica para llevar a cabo la purificación de la corriente 34, que es producto de la etapa de mezcla en M-130. El simulador Aspen Plus® 7.1 se utilizó para optimizar las variables de operación de la columna T-120 mediante diversos análisis de sensibilidad. A partir de los análisis de sensibilidad se concluye que la columna tiene un condensador total que opera a 47°C, una caldera que opera a 69°C, está constituida por 10 platos, la corriente de entrada se alimenta en el tercer plato y tiene una razón de reflujo de 1,5. El volumen del equipo asciende a unos 7600 l. Los productos que se obtienen son una corriente en cola de hexano con una pureza superior al 98% y una corriente de cabeza que contiene dietiléter al 90% y hexano al 10 % con trazas de FAME y metanol. El hexano con una pureza superior al 98% puede ser comercializado con lo que se incrementaría la rentabilidad del proceso global, mientras que la corriente de dietiléter-hexano debe ser gestionada de la mejor forma posible desde un punto de vista tanto económico como medioambiental.

### **5.1.5 Balance de materia y de energía**

El balance de materia y de energía se ha calculado a partir del software Super Pro Designer®, mientras que los análisis de sensibilidad de los equipos de separación han sido llevados a cabo mediante el programa Aspen Plus® 7.1. En el Anexo se puede observar el diagrama de flujo de la biorefinería con las 36 corrientes que lo componen. Como se comentó anteriormente, la planta se ha calculado a partir de una base de cálculo que ha sido el flujo másico de entrada de aceite de Jojoba, de 5000 t/año. El balance de materia y de energía queda resumido en dos Tablas situadas en el Anexo.

Como se puede observar en el balance de materia el flujo másico de alcoholes monoinsaturados es de aproximadamente 2300 t/año, mientras que de subproducto que sirve como biocombustible para la propia planta es de aproximadamente 2700 t/año. Otros detalles a tener en cuenta en el balance de materia es que la corriente 36 es hexano al 98% que se puede comercializar, la corriente 35 es un residuo que debe tratarse de la forma más adecuada posible y la corriente 5 es el exceso de metanol que se recircula de nuevo al inicio del proceso ya que se adiciona al tanque V-120.

## **5.2 Evaluación económica**

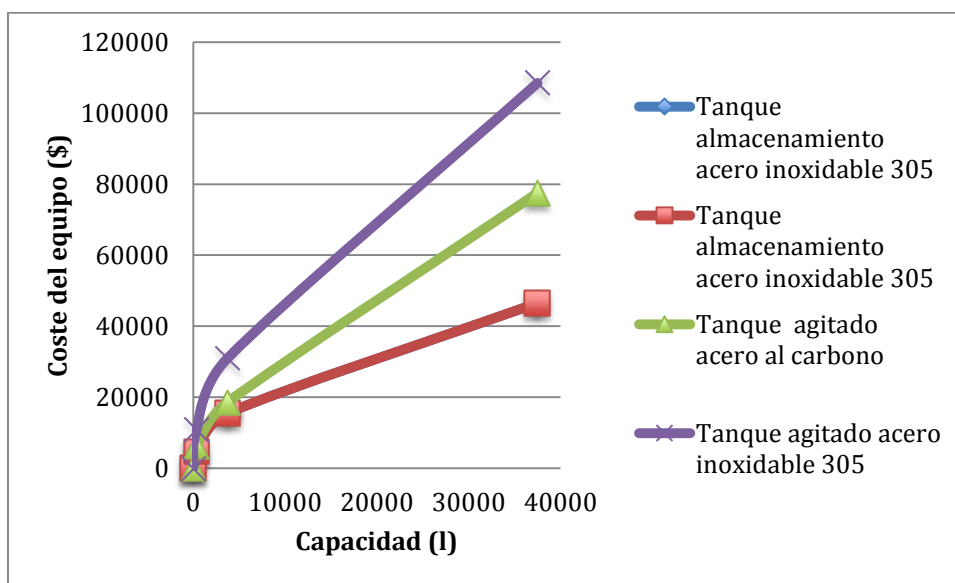
Una vez que la biorefinería se ha estudiado desde un punto de vista técnico, se han fijado las variables de operación de cada uno de los equipos y el balance de materia y energía de cada una de las corrientes, el siguiente paso es evaluar la posible rentabilidad del proceso. Al igual que para el estudio técnico se ha utilizado el software Super Pro Designer® para el estudio económico de la biorefinería. El primer paso necesario para evaluar la rentabilidad de la biorefinería es saber el precio de las materias primas y de los productos y el precio de los equipos asociados a la biorefinería.

El precio de reactivos y productos en la biorefinería de aceite de Jojoba se encuentra en la tabla 5.4 y se han conseguido a partir de contactar con diferentes proveedores que han facilitado dicha información.

**Tabla 5.4:** Precios de materias primas y productos de la biorefinería

	Pureza	Cantidad	Precio (€)	Proveedor
<b>11-Eicosenol (38%)</b>	≥99%	1 g	44	Nu-Chek-Prep
<b>13-Docosenol (52%)</b>	≥99%	1 g	40	Nu-Chek-Prep
<b>15-Tetracosenol (10%)</b>	≥99%	0,1 g	55	Nu-Chek-Prep
<b>Hexano</b>	≥97%	10 L	275	Sigma Aldrich
<b>Dietiléter</b>	≥99%	1 L	41	Sigma Aldrich
<b>Aceite de Jojoba</b>	Puro	1 L	19	Nufar Natural
<b>Metanol</b>	≥99,6%	1 L	3	Alcoholes Aroca

El precio de los equipos se ha calculado a partir de dos métodos. Los tanques agitados se han estimado a partir de una gráfica actualizada del Manual Perry (6<sup>th</sup> Edition) (Figura 5.1) que relaciona la capacidad del equipo y el material utilizado para el equipo con el precio en dólares del mismo. En este caso, el material que se ha escogido ha sido acero inoxidable 304.



**Figura 5.1:** Relación entre el precio y el volumen de los tanques agitados

El precio de los separadores Flash y de la columna de destilación se ha calculado mediante el método de los módulos (Turton 2001) en el cual se relaciona la variable característica del equipo (A) con su precio a partir de la ecuación 5.12. El valor de las constantes características para cada equipo se encuentra en la tabla 5.5.

$$\log_{10}(\text{Coste}) = k_1 + k_2 \cdot \log_{10}(A) + k_3 \cdot (\log_{10}(A))^2 \quad [5.12]$$

**Tabla 5.5:** Constantes características del método de los módulos.

	<b>k<sub>1</sub></b>	<b>k<sub>2</sub></b>	<b>k<sub>3</sub></b>
<b>Flash</b>	3,5565	0,3376	0,0905
<b>Columna de destilación</b>	3,4974	0,4485	0,1074

Por último se ha actualizado el precio a valores de 2014 para los equipos estimados con el método de los módulos con un índice que estima la inflación que ha ocurrido desde 2001.

El precio de los principales equipos asociados a la biorefinería de Jojoba se puede encontrar en la Tabla 5.6.

**Tabla 5.6 :** Precio de los principales equipos asociados a la biorefinería

<b>Equipo</b>	<b>Método</b>	<b>Volumen (L)</b>	<b>Índice de actualización</b>	<b>Precio (€)</b>
<b>Reactor R-101</b>	Perry	720	1	10250
<b>Mezclador M-101</b>	Perry	5300	1	28000
<b>Mezclador M-102</b>	Perry	4000	1	23000
<b>Mezclador M-103</b>	Perry	9500	1	40000
<b>Mezclador SM-101</b>	Perry	6000	1	31000
<b>Mezclador SM-102</b>	Perry	4600	1	26000
<b>Setler 1</b>	Perry	144000	1	100000
<b>Setler 2</b>	Perry	108000	1	70000
<b>Flash F-101</b>	Turton	1200	1,3	5000
<b>Flash F-102</b>	Turton	1000	1,3	4700
<b>Flash F-103</b>	Turton	1700	1,3	5700
<b>Flash F-104</b>	Turton	1700	1,3	5700
<b>Flash F-105</b>	Turton	1000	1,3	4700
<b>Columna de Destilación</b>	Turton	7600	1,3	13000
<b>Total</b>				<b>367050</b>

El coste del resto de equipos de almacenamiento, impulsión y de intercambio de calor, que se detallan en el diagrama de flujo (Anexo), ha sido calculado directamente por el software Super Pro Designer®. El coste total de todos los equipos asciende aproximadamente a 1 300 000 €.

En la Tabla 5.7 se puede encontrar un resumen de los parámetros técnicos y económicos más importantes del proceso y que sirven como punto de partida para la evaluación de la rentabilidad de la biorefinería (Sánchez et al, 2014).

**Tabla 5.7:** Aspectos preliminares técnicos y económicos

<i>Aspectos técnicos</i>	
Producción anual (t/año)	2380
Tiempo total del proyecto (año)	20
<i>Alimentación (kg/h)</i>	
Aceite de Jojoba	631
Metanol	271
Conchas calcinadas	72,2
Hexano	4543
Dietiléter	1611
<i>Producto (kg/h)</i>	
Alcoholes monoinsaturados	298,2
FAME	344,6
Metanol recirculado	234,3
Hexano	4452,2
Corriente residuo Hexano:Dietiléter	1805,1
<i>Aspectos económicos</i>	
Inversión total (€)	226.554.020
Coste de equipos (€)	1.327.480
Capital Inmovilizado (€)	14.656.180
Capital circulante (€)	211.164.800
Puesta a punto (€)	733.040
Coste total de operación (€)	2.324.860.230
Pagos a trabajadores (€)	1.961.190
Servicios auxiliares (€)	7.723.100
Laboratorio (€)	294.140
Coste unitario de alcoholes monoinsaturados (€/ l MP)	809,7

Los parámetros que se han empleado para poder determinar la rentabilidad de la planta **son la tasa interna de retorno (TIR) y el período de recuperación de la inversión (PRI)**. El valor actual neto (VAN) no se ha tenido en cuenta debido a que presenta el mismo comportamiento que el TIR. EL TIR representa la rentabilidad media intrínseca del proyecto que se está evaluando, o dicho de otra forma la tasa de descuento límite entre la aceptación o rechazo de un proyecto. Los proyectos atractivos son

aquellos en los que la tasa de retorno es mayor al coste de oportunidad del capital. En este caso el TIR debe ser mayor al 7% para que la biorefinería tenga beneficios al final del proyecto y por lo tanto que sea interesante para un inversor. Por otro lado, el PRI corresponde al primer período en el cual el flujo acumulado se hace positivo, es decir, el tiempo necesario para que el proyecto recupere el capital invertido.

Una vez que se saben los aspectos técnicos y económicos preliminares y los parámetros económicos necesarios para la evaluación de la rentabilidad de la biorefinería el siguiente paso es saber las variables que tienen más influencia sobre el proceso. Estas variables son las siguientes:

- Precio de los alcoholes monoinsaturados
- Precio del aceite de Jojoba
- Coste del tratamiento de la corriente residuo dietiléter:hexano
- Precio del metanol
- Porcentaje de error en la producción
- Impuestos
- Costes de publicidad y ventas
- Derechos de autor

Se han realizado distintos análisis de sensibilidad con cada variable en un rango que se ha fijado por la información suministrada por bibliografía o por proveedores. En la tabla 5.8 se encuentran los rangos establecidos para cada una de las variables. El valor fijo está relacionado con el valor que la variable adquiere cuando ésta no es el objeto del análisis de sensibilidad.

**Tabla 5.8:** Variables económicas estudiadas y sus límites

<b>Variable</b>	<b>Mínimo</b>	<b>Fijo</b>	<b>Máximo</b>
<b>Alcoholes monoinsaturados (€/kg)</b>	394	398	402
<b>Aceite de Jojoba (€/L)</b>	20	20	48
<b>Tratamiento de residuo (€/kg)</b>	0,04	0,08	0,4
<b>Metanol (€/kg)</b>	3,86	4,27	14
<b>Error en producción (%)</b>	0	0,01	0,05
<b>Impuestos (%)</b>	10	40	50
<b>Costes de publicidad y ventas (€/1 MP)</b>	0	0	770
<b>Derechos de autor (€/1 MP)</b>	0	0	965

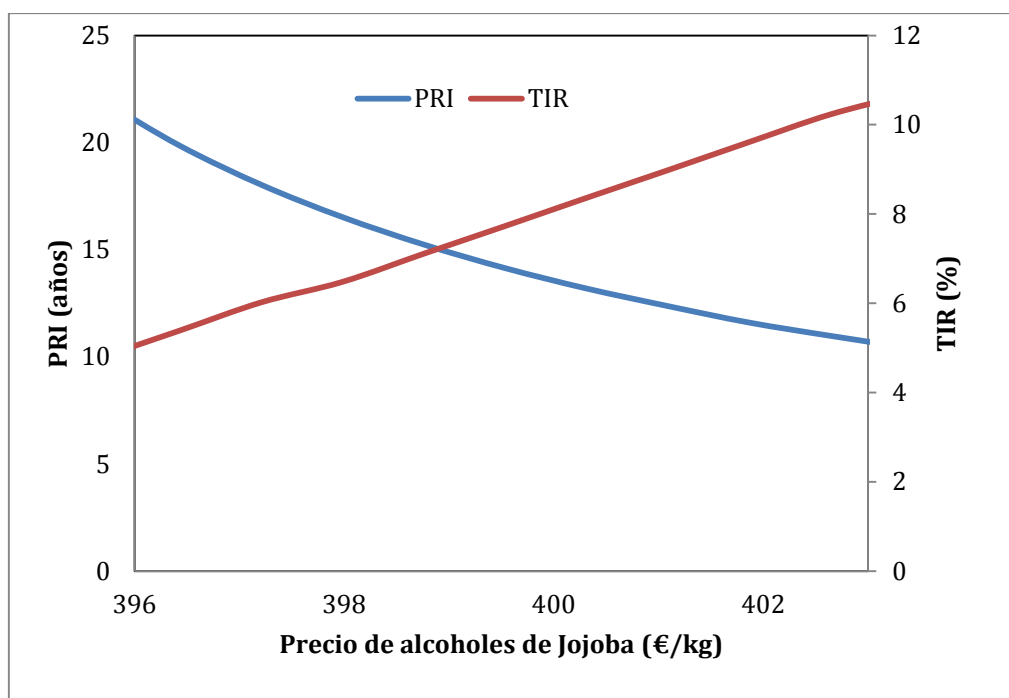


### 5.2.1 Cambios en el precio de los alcoholes monoinsaturados

Esta es la primera variable que se va a evaluar porque es la que más afecta a la rentabilidad del proyecto final. En primer lugar se intentó averiguar el precio de una corriente de producto con las siguientes características: **38% en 11-Eicosenol, 52% en 13-Docosenol y 10% en 15-Tetracosenol**. Las empresas farmacéuticas que se intentaron contactar no pudieron dar esa información debido a su política interna. El precio de estas sustancias puras (>99%) tiene un valor en el mercado de más de 30 €/g (Nu-chekprep, 2014). Pero este precio, es para un producto puro con unas especificaciones reguladas y con un control de calidad estricto. Para el caso de la biorefinería de Jojoba, el procedimiento para la estimación del precio de los alcoholes de jojoba se ha determinado a partir de un análisis de sensibilidad en el que se pase de una rentabilidad positiva a una negativa mediante dos variables económicas: TIR y PRI.

En la Figura 5.2, se puede observar la variación del PRI y del TIR con respecto al precio del producto principal. Para ello, se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l). Como era de esperar, el tiempo que se tarda en recuperar la inversión inicial disminuye al aumentar el precio de los alcoholes y; por el contrario, el TIR aumenta con el incremento del precio del producto principal. La variación del PRI es mucho menos acusada al aumentar el precio de los alcoholes que en el caso de TIR.

Se ha considerado un precio de 400€/kg por producto como límite para que el proyecto de la biorefinería se lleve a cabo. Es decir, si los alcoholes se vendieran a un precio inferior a 400 €/kg el proyecto no tendría rentabilidad y se aconsejaría declinar su puesta en marcha.



**Figura 5.2:** Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del producto principal

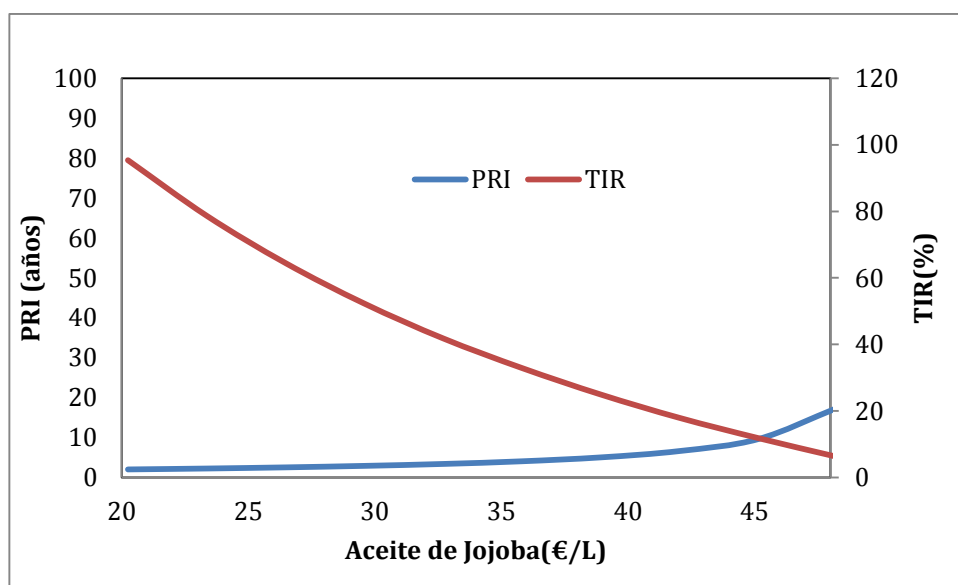
## 5.2.2 Cambios en el precio del aceite de Jojoba

Otra de las variables que afecta de forma relevante a la rentabilidad del proyecto es el precio de la materia prima más cara utilizada en el proceso, el aceite de Jojoba. En este caso, el precio del aceite de Jojoba varía desde 20 €/l (Nufar Natural) hasta 42 €/l (Jojoba Company, 2014). Por otra parte, hay que considerar la variación en el mercado de los precios de todos los aceites, ya que dependen directamente de las cosechas. Por estos dos motivos, se ha decidido hacer un estudio de sensibilidad con respecto al precio del aceite de Jojoba desde los 20 €/l hasta los 48 €/l.

Como en el anterior caso, se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.3, se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al precio del aceite de Jojoba. La principal conclusión a la vista de los resultados obtenidos, es la gran sensibilidad que tiene el precio de esta materia con respecto a las dos variables

económicas estudiadas. Tanto el PRI como el TIR varían exponencialmente con el aumento del precio del aceite. El PRI aumenta de forma más o menos gradual con el precio del aceite, hasta que el precio del aceite de Jojoba alcanza los 44 €/l. A partir de ese punto, el tiempo que se tarda en recuperar la inversión aumenta de forma exponencial con un incremento del precio de sólo 8 €/l. En cuanto al TIR, disminuye al aumentar el precio del aceite pero de forma más escalonada, aunque también exponencialmente.



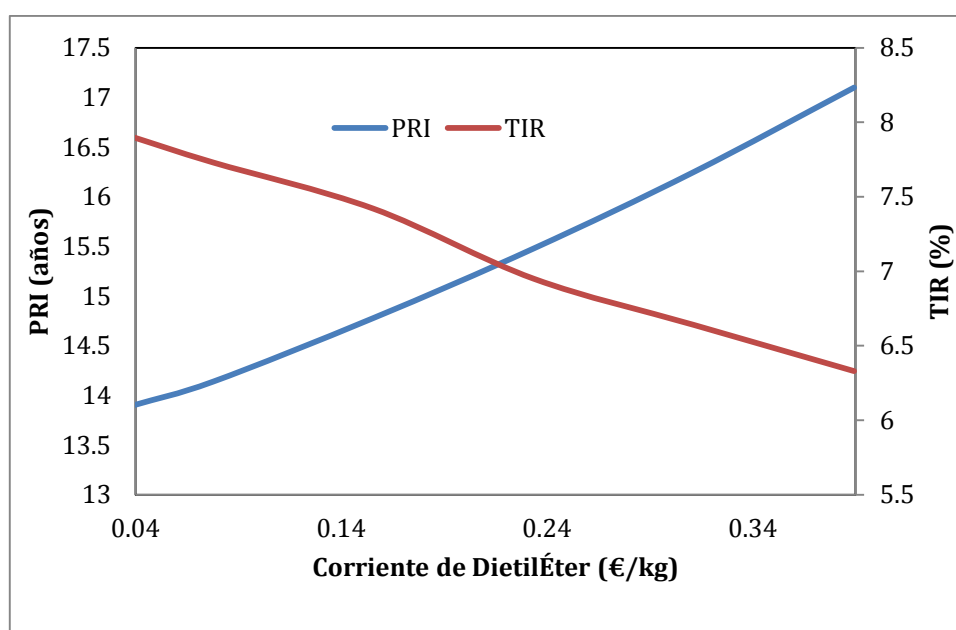
**Figura 5.3:** Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del aceite de Jojoba

### 5.2.3 Cambios en el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter

En el diagrama de flujo del proceso, se puede observar que la corriente 35 tiene un 90% de dietiléter y un 10% de hexano, aproximadamente. Esta corriente debe tratarse o gestionarse de la forma más adecuada, desde un punto de vista económico y medioambiental. Por ese motivo, se intentó contactar con diversas empresas de tratamiento de residuos peligrosos para obtener un precio más o menos aproximado del tratamiento de esta corriente de deshecho. El precio que se obtuvo fue de unos 0,08 €/kg de deshecho a tratar (Requimsa). La empresa con la que se contactó comentó el hecho de que este precio podría variar con respecto al volumen de deshecho a tratar y con los recipientes utilizados para su gestión y manipulación. Por lo tanto, se decidió hacer un estudio de sensibilidad con esta variable en el que su precio de tratamiento tuviera un rango desde 0,04 €/kg hasta 0,4 €/kg.

Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.4 se encuentra la representación gráfica de la variación del PRI y del TIR con respecto al precio del tratamiento de la corriente compuesta por dietiléter con hexano. A la vista de los resultados, las dos variables económicas estudiadas tienen un comportamiento lineal con el aumento del precio de la corriente de deshecho. En este caso, como la variable sensible es un coste asociado a la biorefinería, el PRI aumentaría al incrementarse el coste del tratamiento, mientras que por el contrario el TIR disminuiría al aumentar el precio de gestión de la corriente Dietiléter-hexano.



**Figura 5.4:** Variación del PRI y del TIR con respecto al precio de gestión de la corriente de dietiléter:hexano

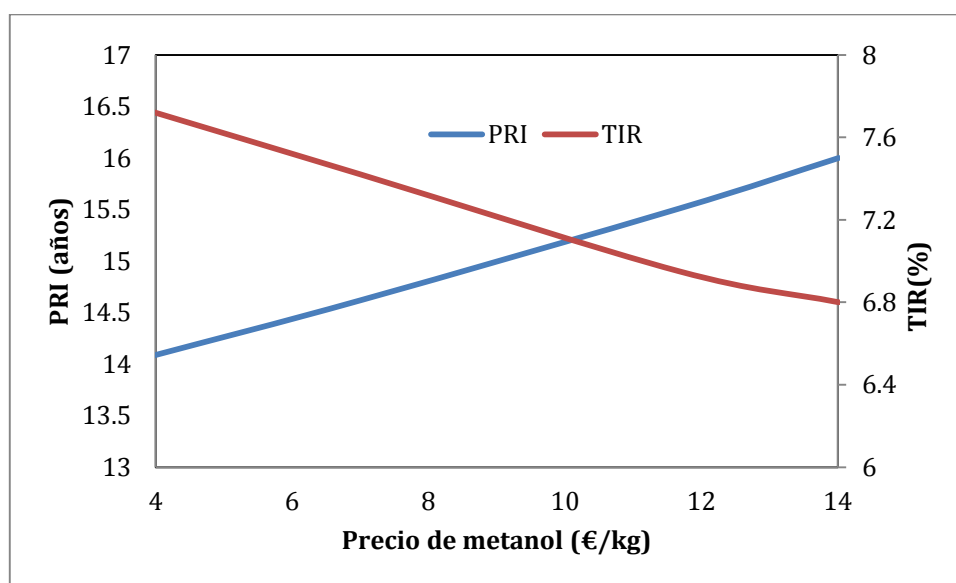
#### 5.2.4 Cambios en el precio del metanol

El precio del metanol suele mantenerse estable a lo largo de esta última década, pero puede ser una variable que pueda comprometer la rentabilidad del proceso si se ha considerado un precio por debajo de su valor de mercado. Por eso se ha decidido variar

el precio del metanol desde 4 €/kg hasta 14 €/kg que es más o menos el triple de su valor actual en el mercado.

Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/kg), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.5 se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al precio del metanol. En este caso, el precio de este reactivo no va a incidir de forma tan directa como con el resto de las variables estudiadas. Se observa que tanto el PRI como el TIR se mantienen casi constantes al aumentar el precio del metanol. Lógicamente hay una leve disminución del TIR y un aumento del tiempo de retorno de la inversión inicial al aumentar el precio de este producto de química de base.



**Figura 5.5 :** Variación del PRI y del TIR con respecto al precio del metanol

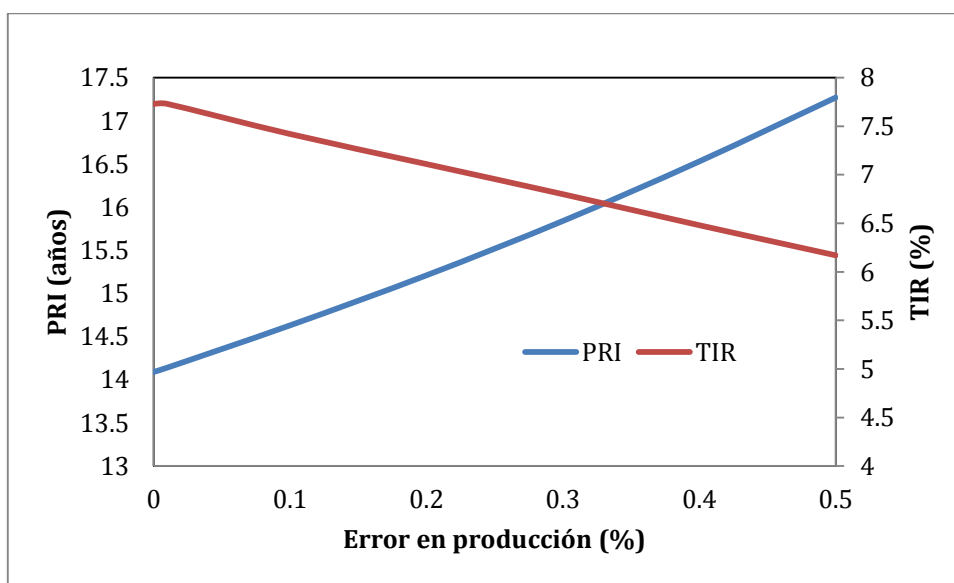
### 5.2.5 Cambios en el porcentaje de error en la producción

Otra de las variables que pueden afectar a la rentabilidad de la biorefinería es el porcentaje de producto que no puede venderse debido a que ha habido fallos de diversa índole en la planta. En el caso de esta biorefinería, en la que se vende un producto con un valor añadido muy elevado, este parámetro es aún más esencial. Por eso se ha

decidido hacer un estudio de sensibilidad en el que se va a variar el porcentaje de producto que no se puede comercializar desde un 0% hasta un 0,5% del volumen del producto principal.

Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), los impuestos (40%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.6 se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al porcentaje de error en la producción que ocurre en la planta. Como muestra la Figura 5.6, las dos variables económicas se resienten significativamente al aumentar el error en la producción y varían de forma lineal (el PRI de forma positiva y el TIR de forma negativa).



**Figura 5.6:** Variación del PRI y del TIR con respecto al error en la producción

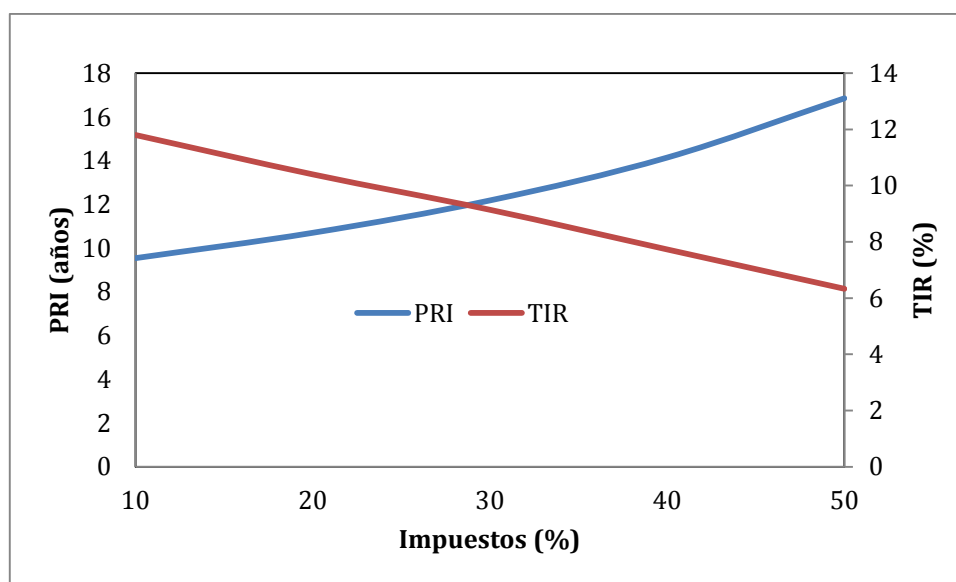
## 5.2.6 Cambios en los impuestos

La tarifa impositiva es otra de las variables que afecta a la rentabilidad del proyecto global. Esta variable depende del país en el que se vaya a localizar la planta. Se ha variado el porcentaje de impuestos desde un 10% hasta un 50% para estudiar

todos los posibles escenarios (en los Emiratos Árabes Unidos la tasa impositiva puede llegar hasta un 55% en las empresas). (Deloitte, 2013)

Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400€/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los gastos de venta y publicidad (0 €/l) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.7 se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al porcentaje de impuestos. A la vista de la Figura 6, las dos variables económicas estudiadas varían linealmente al aumentar la tarifa impositiva. El paso de un porcentaje de impuestos del 10% al 50% supone un incremento de unos 8 años en el período de la recuperación de la inversión y una disminución de un 10% en el TIR.



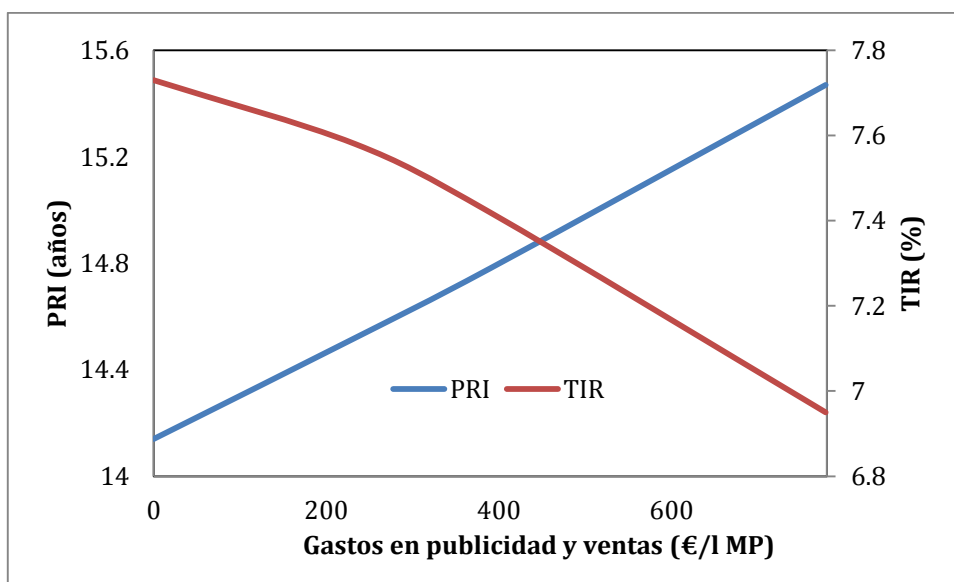
**Figura 5.7:** Variación del PRI y del TIR con respecto al porcentaje de impuestos

## 5.2.7 Cambios en gastos en ventas y publicidad

Esta variable depende totalmente del producto que se vaya a comercializar y de la compañía que distribuya este producto. En este caso se han supuesto diferentes escenarios en el que varía el gasto en publicidad y ventas desde un valor cero hasta 780 €/l de producto principal.

Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%) y los royalties (0 €/l).

En la Figura 5.8 se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al gasto en publicidad y actividades comerciales. Las dos variables estudiadas tienen una tendencia lineal no muy pronunciada, debido a que esta variable no tiene un efecto tan notable sobre la rentabilidad del proceso como el caso de otras mencionadas anteriormente. Del mejor al peor escenario propuestos sólo hay una diferencia de un 1 año en el caso de la tasa de retorno y de menos de un 1 % en el caso del TIR.



**Figura 5.8:** Variación del Payback time y del IRR con respecto en gastos en ventas y publicidad

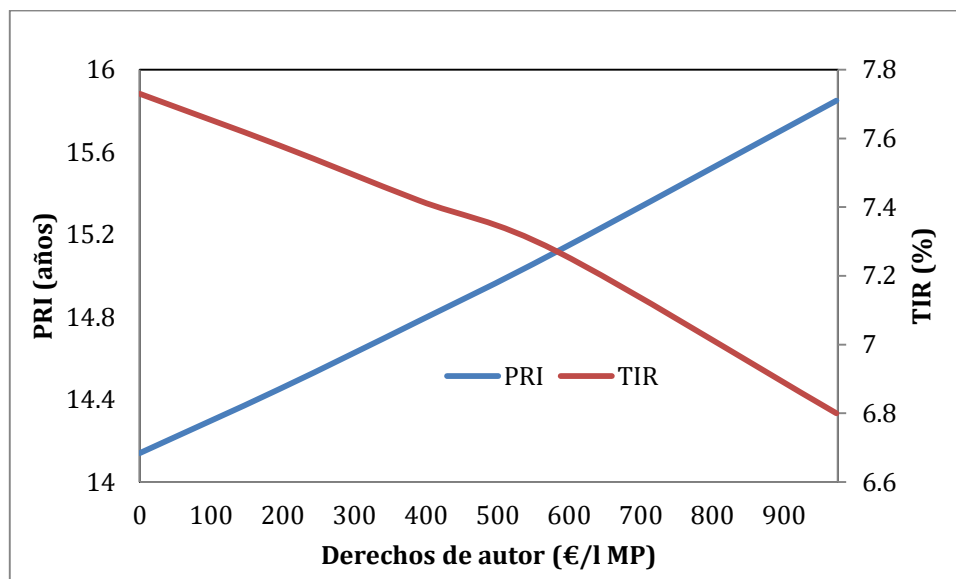
### 5.2.8 Cambios en los derechos de autor

En muchos casos las empresas tienen que destinar una parte de los beneficios obtenidos a pagar la patente o la licencia para poder comercializar el producto. En este caso, al ser un proceso nuevo que se va a implantar en planta piloto y que se ha realizado en la universidad se va a suponer escenarios no muy restrictivos en este sentido desde 0 hasta 970 €/l.



Se ha fijado el resto de variables que afectan económicamente al proceso como son el caso del precio del producto principal (400 €/kg), el precio del aceite de Jojoba (20 €/l), el precio del tratamiento de la corriente de dietiléter (0,08 €/kg), el precio el metanol (4,27 €/kg), el error en la producción (0,01%), los impuestos (40%) y los gastos de venta y publicidad (0 €/l).

En la Figura 5.9 se observa la variación del PRI y del TIR con respecto al gasto destinado a los derechos de autor. Como en el caso de publicidad y ventas no se observa que ninguna de las variables económicas estudiadas se vean muy afectadas por los escenarios propuestos para los royalties. Además la tendencia es lineal tanto para el PRI como para el TIR.



**Figura 5.9:** Variación del PRI y del TIR con respecto a los derechos de autor

### 5.2.9 Corriente de biodiesel y aceite de Jojoba no reaccionado

Aparte de la corriente de alcoholes monoinsaturados obtenida como producto principal, hay que tener en cuenta que se produce una corriente de FAME (85%) y de aceite de jojoba no reaccionado (15%). Las propiedades más significativas de esta corriente junto con el resto de productos obtenidos en la biorefinería se pueden observar en la Tabla 5.9. Además, en la Tabla 5.9 se incluyen los estándares mínimos de la norma europea UNE EN 14214. A partir de los datos de la Tabla 5.9, se observa que la corriente subproducto (FAME + Aceite de Jojoba sin reaccionar) no cumple con los

requisitos marcados para su utilización como biocombustible. Esta corriente podría llegar a tener hasta 37,5 MJ/kg de poder calorífico. Para ello hay que comprar un generador de energía (Cummins, 2014) que sea capaz de tratar 344 kg de producto por hora. Por lo tanto, la decisión más rentable es quemarlo directamente en la propia planta

**Tabla 5.9:** Propiedades de los compuestos puestos en juego en la biorefinería

	<b>JT</b>	<b>AM</b>	<b>FAME</b>	<b>Normativa UE 14214</b>
<b>Viscosidad (cSt)</b>	13,9	25,1	7,5	3,5-5
<b>Índice de Yodo (I<sub>2</sub>/100g)</b>	80	78,8	74,7	Max 120
<b>Densidad at 15°C(g/cm<sup>3</sup>)</b>	0,865	0,836	-	Min 0,86-Max 0,90
<b>Estabilidad a la Oxidación (h)</b>	2	-	3,1	Min 8
<b>Flash Point (°C)</b>	120	-	-	Min 120
<b>POFF (°C)</b>	7	-	-5	Summer ≤0
				Winter ≤10
<b>Acidez(mg/g)</b>	0,2	0,2	0,01	Max 0,5

**JT:** Jojoba Tranesterificada

**AM:** Alcoholes Monoinsaturados

**FAME:** Metilésteres + aceite de Jojoba no reaccionado (corriente 31)

Por otra parte, hay que tener en cuenta que la energía eléctrica generada en la planta sería producida medioambientalmente y además, la planta sería autosuficiente. Hay que tener en cuenta un desembolso inicial por la compra de los generadores necesarios para tratar esta corriente de subproducto y de la instalación eléctrica correspondiente. En este caso, no se ha tenido en cuenta ni el precio de la instalación eléctrica ni la ganancia económica que supondría la utilización de este subproducto. Es decir, se ha supuesto que el biodiesel obtenido tiene un valor de 0€/kg y no se ha contabilizado el precio de la instalación necesaria para el tratamiento, acondicionamiento y aprovechamiento del subproducto de la biorefinería debido a la dificultad y el error que se cometería al contabilizar estas variables en el estudio económico.

## 5.5 Bibliografía

1. Aerstin F, Street G, Applied Chemical Process Design (1978) ISBN: 978-1-4613-3978-6.
2. Cummins (2014)  
<http://www.cummins.com/cmi/navigationAction.do?nodeId=7&siteId=6&nodeName=Generaci%3Fn&menuId=6001>
3. Novodboard, (2008)  
<http://www.novodboard.com/jojoba-eng.pdf>
4. Nu-Chekprep (2014)  
<http://www.nu-chekprep.com/>
5. Patente Española P2013002617, 15/03/2013. Titular: Complutense University of Madrid. Inventors: J. Aracil, M. Martínez, N. El-Boulifi, M. Sanchez, M.Serrano. "Proceso integrado de obtención de alcoholes monosaturados y biodiesel o biodisolvente a partir de aceite de Jojoba".
6. Perry, R., & Green, D. (1999). Perry's Chemical Engineering Handbook (Séptima Edición ed.). McGraw-Hill.
7. Sánchez M, Marchetti J, El-Boulifi N, Aracil J, Martínez M (2015), Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst. Chemical Engineering Journal, 262, 460-647.
8. Sánchez M, Marchetti J, El-Boulifi N, Aracil J, Martínez M (2014), Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I: Simulation of the process. Biofuels, Bioproducts and Biorefining. DOI: 10.1002/bbb.1522
9. Sánchez M, Marchetti J, El-Boulifi N, Aracil J, Martínez M (2014), Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part II: Feasibility study and economical assessment Biofuels, Bioproducts and Biorefining, DOI: 10.1002/bbb.1521
10. Turton, R. (2001). Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes 2<sup>nd</sup> Edition. Hardcover.
11. Walas, S.M. (1988) *Chemical Process Equipment Selection and Design*, Butterwoths
12. Warren L McCabe, Julian C Smith, Peter Harriott (2002). Operaciones Unitarias en Ingeniería Química. Sexta Edición.

## 6 Conclusions

According to the aforementioned goals and the obtained results during the research period, these following conclusions can be drawn:

- Heterogeneous catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  can be used in the transesterification of conventional vegetable oils for biodiesel production because of its high activity and the reduction of methyl ester purification steps. Among the different heterogeneous catalysts supported on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  the most active are  $\text{K-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . The methyl ester yield is close to 92% in both cases after 6 h of reaction time. (**Biodiesel production optimization using  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Energy, 2014, 73, 661-669**)
- Heterogeneous catalysts obtained from natural sources through mussel shell calcination are formed mainly by CaO and a small amount of MgO. This catalyst can be used in the methanolysis of many different kinds of oils. (**Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, Chemical Engineering Journal., 2015, 262, 460-647**)
- Jojoba oil can be used in the 2<sup>nd</sup> generation biodiesel production together with a jojobyl alcohols mixture. This mixture is not available for commercialization. The catalyst tested in the catalytic transesterification of soybean oil and jojoba oil were potassium methoxide,  $\text{K-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  with 10% of metal content, and CaO obtained from the calcination of mussel shells. The latter presents the associated advantages of heterogeneous catalysts in the transesterification, together with the use of waste produced by the fishing industry which improves the process environmentally and economically. (**Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, Chemical Engineering Journal., 2015, 262, 460-647**)

- The optimal conditions to conduct the methanolysis of jojoba oil using the described heterogeneous catalyst derived from mussel shells are 65°C, 10 h of reaction time, 9:1 methanol:oil ratio and an 8% catalyst amount. (**Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, Chemical Engineering Journal., 2015, 262, 460-647**)
- The jojobyl alcohols obtained by transesterification were purified through two-step crystallizations at -20°C with an associated yield of 98% after 24h. The used crystallizer for the biorefinery was a tank crystallizer with a coil for the heat exchange. Due to this, there is no solvent evaporation and the crystallization is performed at very low temperatures. The jojobyl alcohols possess pharmacological properties against enveloped viruses such as AIDS. (**Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I: Simulation of the process, Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2014 DOI: 10.1002/bbb.1522**)
- The designed biorefinery produces a by-product which is formed by methylesters and unreacted jojoba oil. This by-product does not meet the UNE EN 14214 requirements, however, it can be used to produce energy in the plant making this process more efficient and environmentally friendly. (**Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I: Simulation of the process, Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2014 DOI: 10.1002/bbb.1522**).
- At optimal economic conditions the payback time is approximately 7 years with an internal rate of return of 17.3%. Therefore, the profits would reach 168 € million. (**Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part II: Feasibility study and economical assessment Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2014, DOI: 10.1002/bbb.1521**)

## 7 Recommendations

According to the obtained results from this thesis, the following recommendations for future research are:

- a) The study of new catalytic systems based on natural sources in order to improve their activity, selectivity and mechanical properties.
- b) Jojobyl alcohols purification after their crystallization in order to obtain them individually and the study of their pharmacological properties against enveloped viruses. (AIDS, Flu, Hepatitis C...).
- c) Pilot plant study for the purification-crystallization steps of jojobyl alcohols.

## ANEXO

Sustancia a 25°C	Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	Cp (kJ/kgK)	Viscosidad (kg/ms)	k (W/mK)
Aceite de Jojoba	865	2,05	0,0689	0,17
Alcoholes monoinsaturados	836	1,75	0,0295	0,15
FAME	873,9	1,92	0,0054	0,1
Metanol	791,4	2,51	0,00059	0,19
Hexano	650,8	2,28	0,00029	0,12
Dietiléter	713,4	2,42	0,00022	0,13

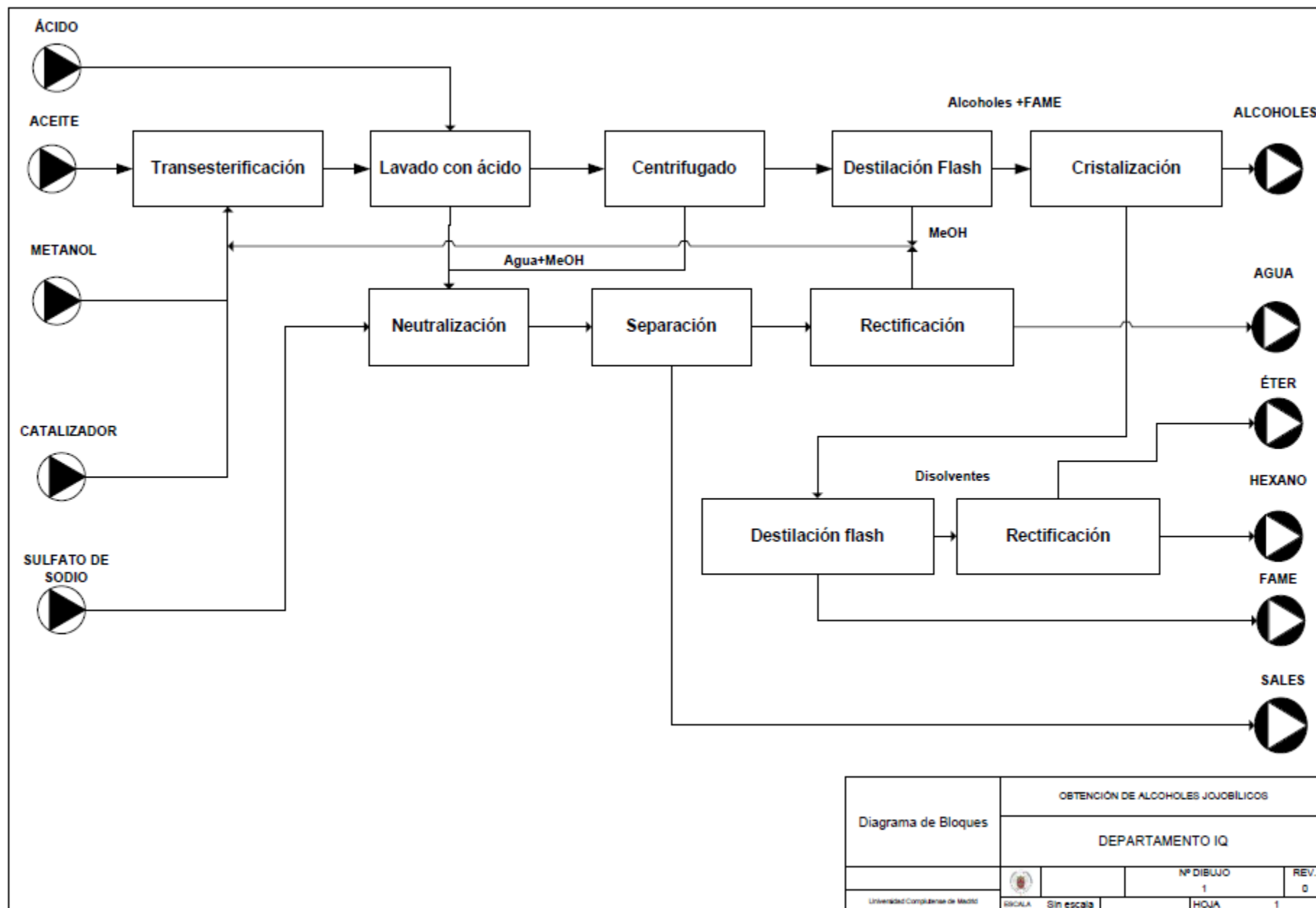
**K=Conductividad térmica**

**Cp=Capacidad calorífica**

### Dimensiones de tuberías estándar de acero (McCabe y Smith, 2002)

Tamaño nominal (in)	Diámetro exterior (in)	N° de cédula	Diámetro interior (in)	Diámetro interior (m)
1/8	0,405	40	0,269	0,0068326
		80	0,215	0,005461
1/4	0,54	40	0,364	0,0092456
		80	0,302	0,0076708
3/8	0,675	40	0,493	0,0125222
		80	0,423	0,0107442
1/2	0,64	40	0,622	0,0157988
		80	0,546	0,0138684
3/4	1,05	40	0,824	0,0209296
		80	0,742	0,0188468
1	1,315	40	1,049	0,0266446
		80	0,957	0,0243078
1 1/4	1,66	40	1,38	0,035052
		80	1,278	0,0324612
1 1/2	1,9	40	1,61	0,040894
		80	1,5	0,0381
2	2,375	40	2,067	0,0525018
		80	1,939	0,0492506
2 1/2	2,875	40	2,469	0,0627126
		80	2,323	0,0590042
3	3,5	40	3,608	0,0916432
		80	2,9	0,07366
3 1/2	4	40	3,458	0,0878332
		80	3,364	0,0854456
4	4,5	40	4,026	0,1022604
		80	3,826	0,0971804
5	5,563	40	5,047	0,1281938
		80	4,813	0,1222502
6	6,625	40	6,065	0,154051
		80	5,761	0,1463294
8	8,625	40	7,981	0,2027174
		80	7,625	0,193675
10	10,75	40	10,02	0,254508
		80	9,562	0,2428748
12	12,75	40	11,938	0,3032252
		80	11,374	0,2888996





HEXANO:ETILETER

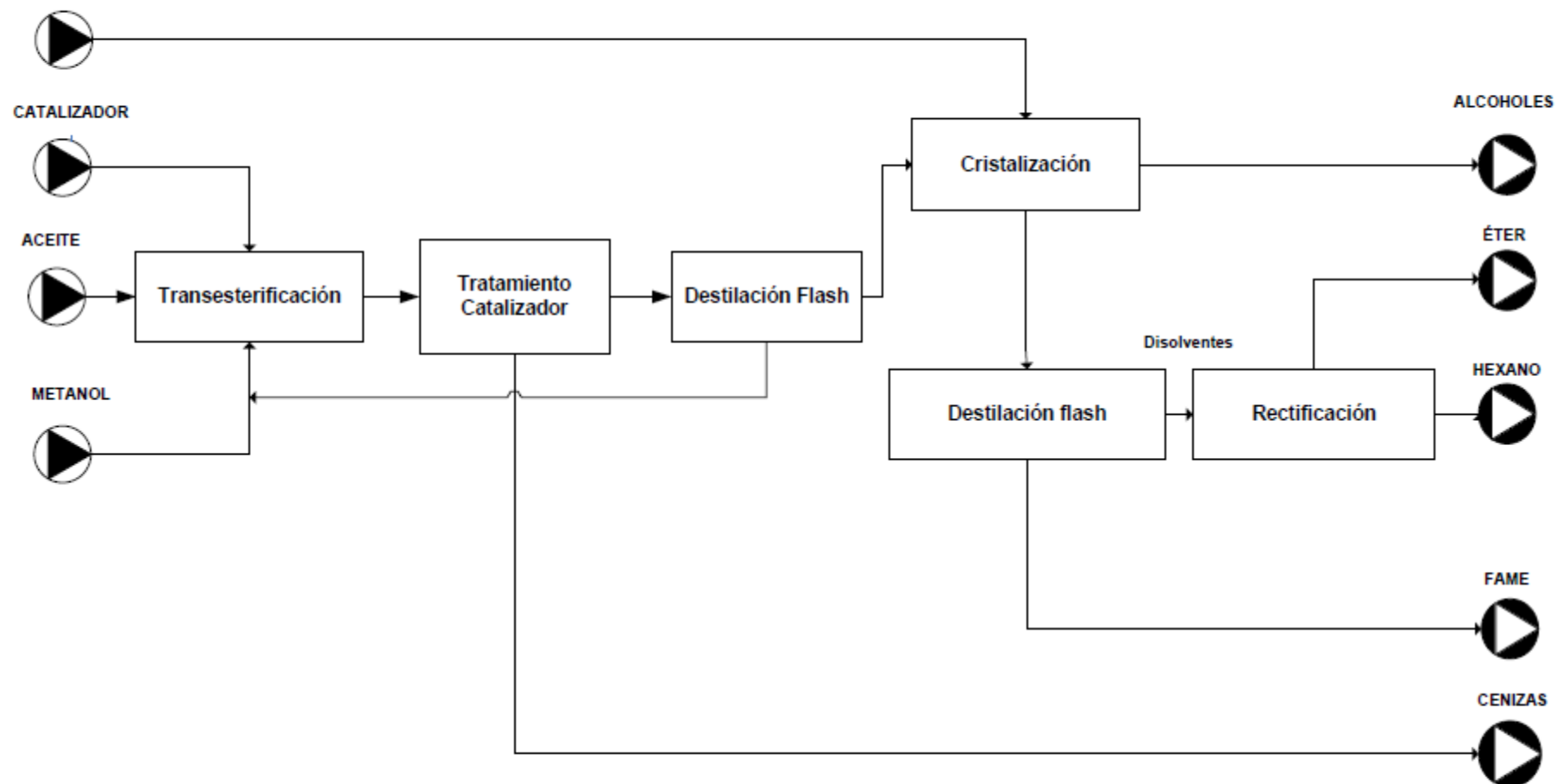
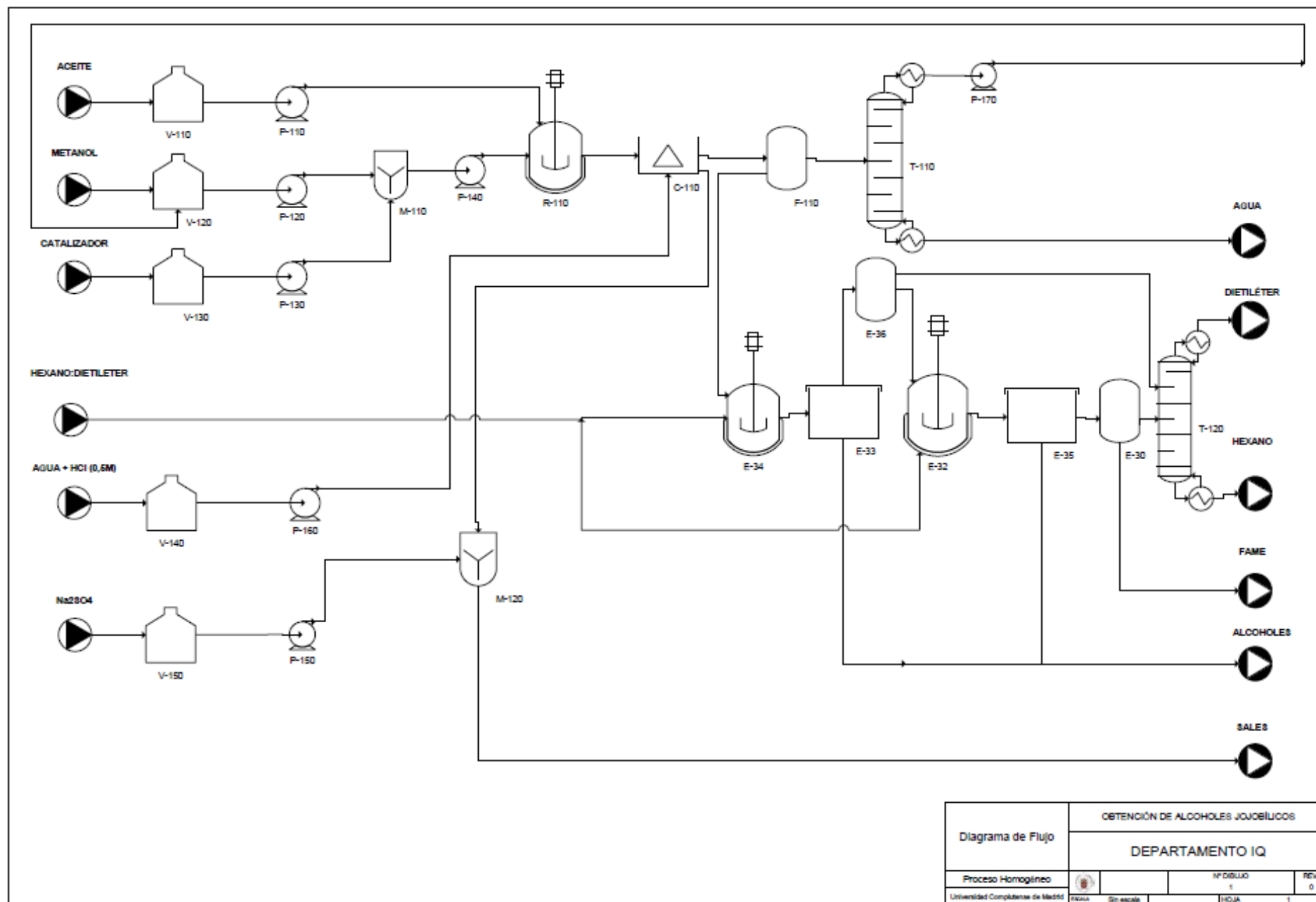
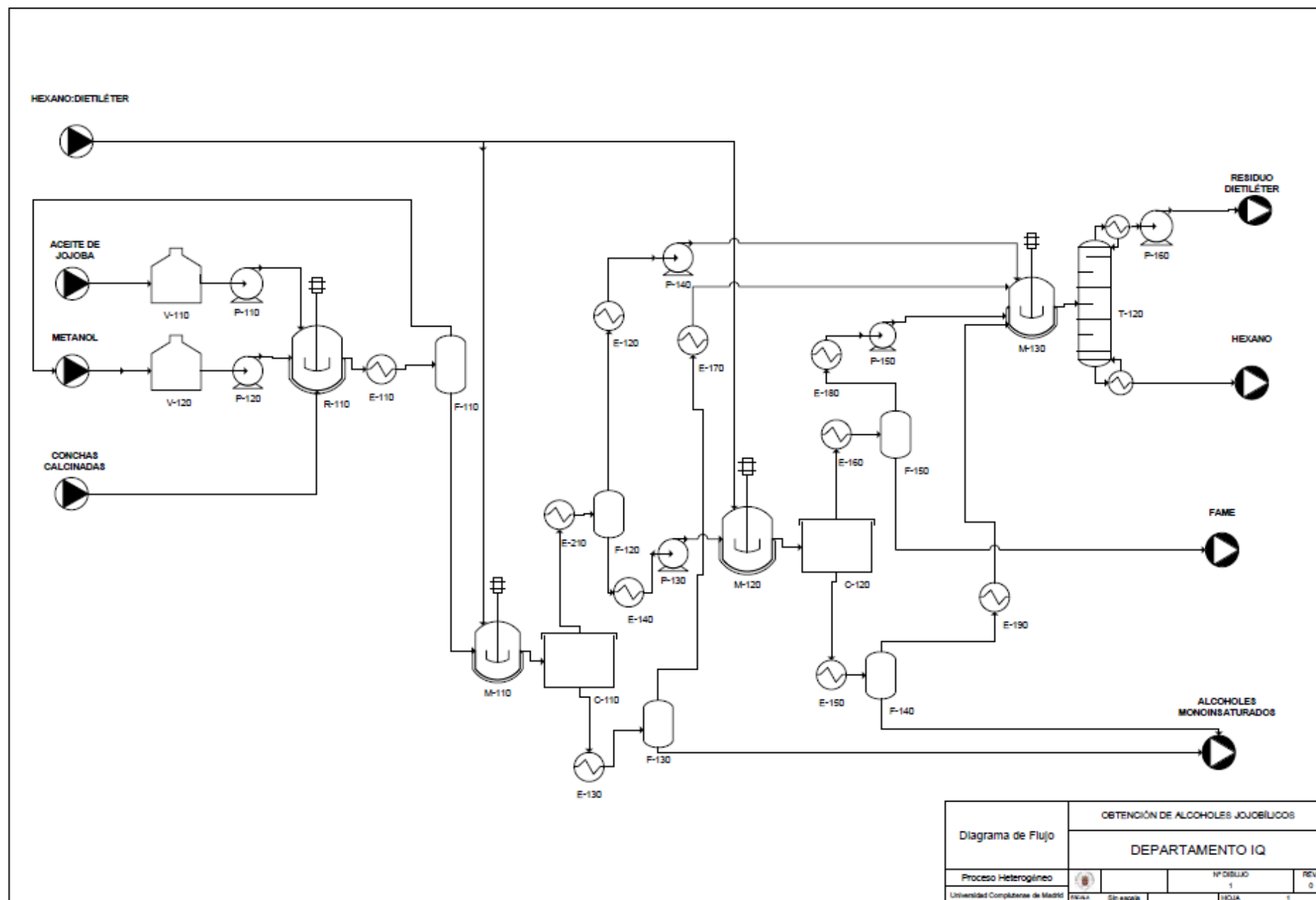
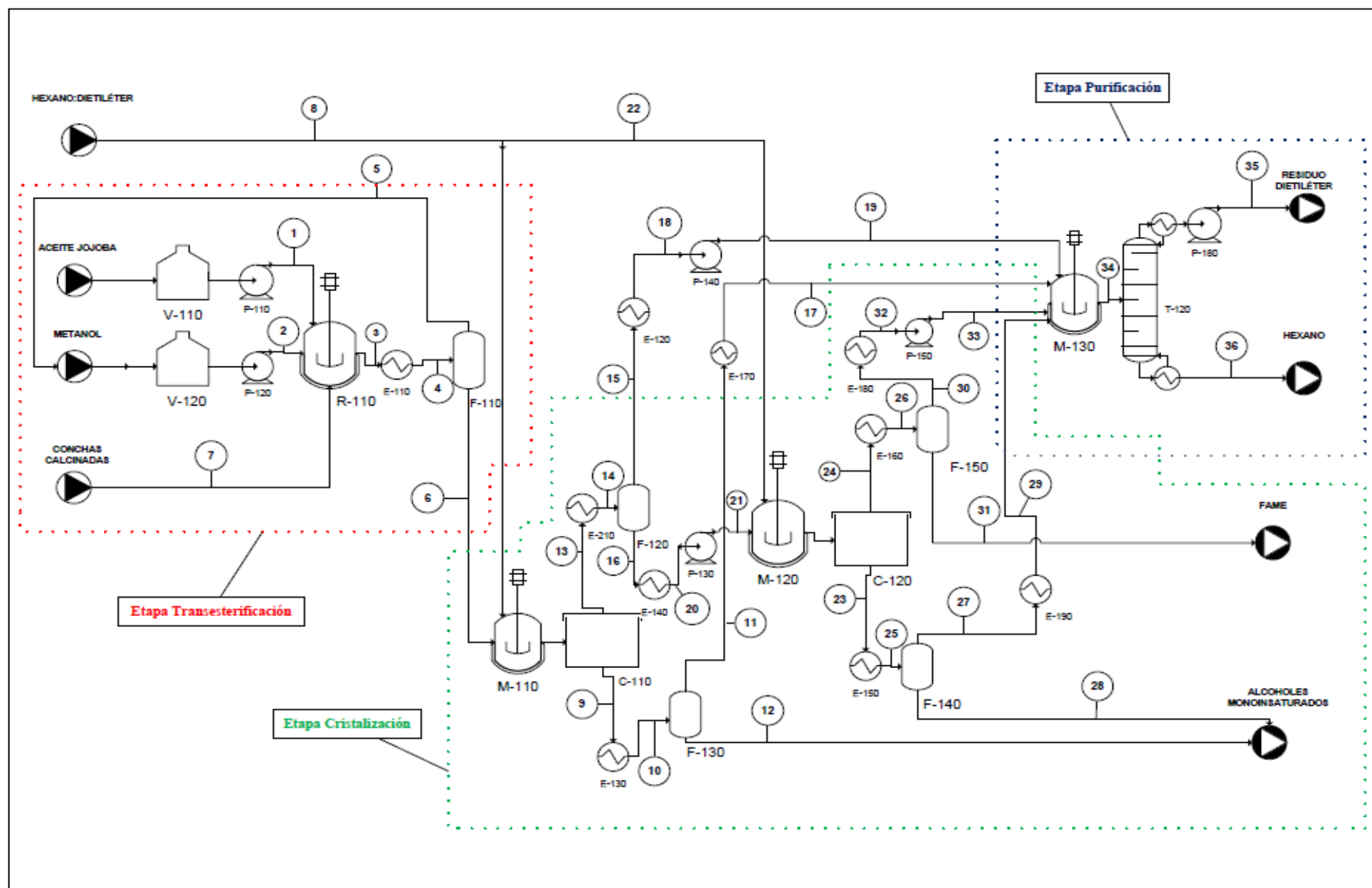


Diagrama de Bloques	OBTENCIÓN DE ALCOHOLIOS JOJOBÍLICOS			
	DEPARTAMENTO IQ			
Proceso Heterogéneo		Nº DIBUJO 1	REV. 0	HOJA 1
Universidad Complutense de Madrid				





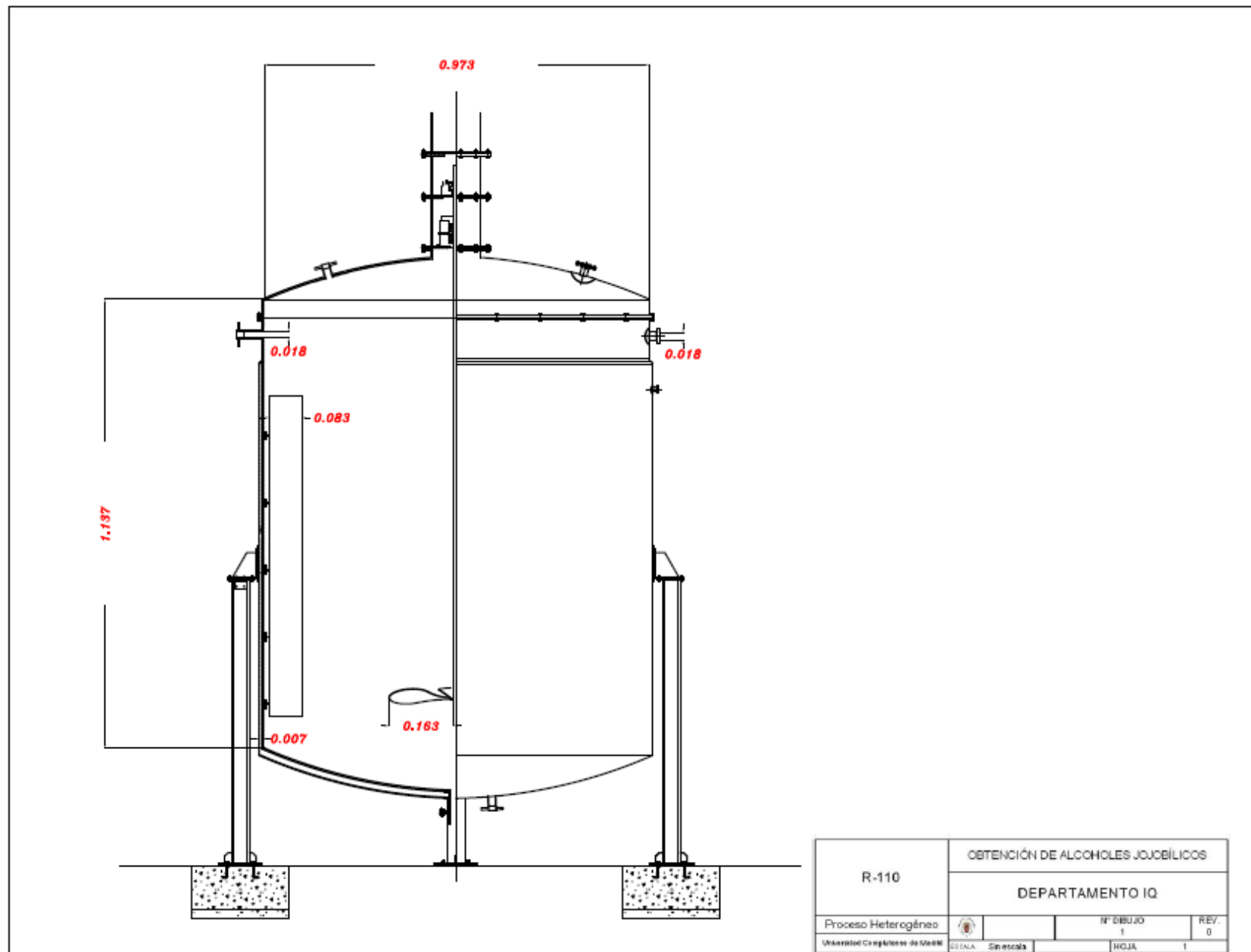


**Balance de materia y energía (Parte I)**

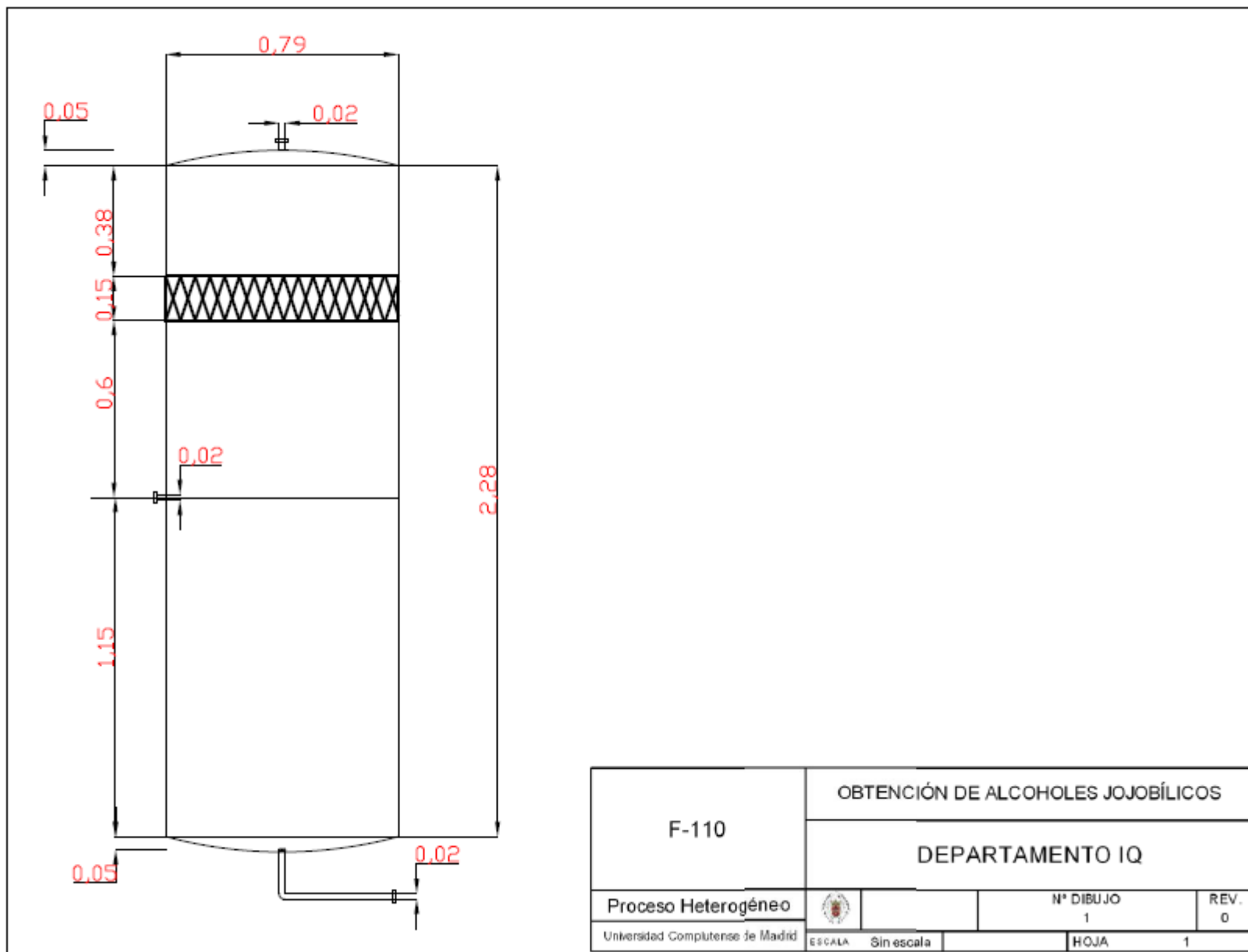
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	65	25	135	135	25	25	-20	25	100	100	-20	25	200	200	25	25
<b>Presión (atm)</b>	1	1	1	1	0,8	0,8	1	1	1	1	0,95	0,95	1	1	0,8	0,8	1	0,8
<b>Flujo másico total (kg/h)</b>	631,31	270,96	902,23	902,23	234,27	667,94	72,2	3588	3554,4	3554,4	3366,62	187,79	702,24	702,24	231,23	471,01	3366,62	231,23
<b>Flujo másico (kg/h)</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	631,31	0	42,61	42,61	0	42,61	-	0	0,09	0,09	0	0,09	42,53	42,53	0	42,53	0	0
<b>Metanol</b>	0	270,96	240,34	240,34	233,72	6,61	-	0	6,61	6,61	6,61	0	0	0	0	0	6,61	0
<b>Alcoholes Jojobílicos</b>	0	0	309,64	309,64	0,12	309,51	-	0	185,71	185,71	0,36	185,35	123,81	123,81	1,34	122,47	0,36	1,34
<b>FAME</b>	0	0	309,64	309,64	0,43	309,21	-	0	0,62	0,62	0,01	0,61	308,59	308,59	7,44	301,16	0,01	7,44
<b>Hexano</b>	0	0	0	0	0	0	-	2616	2450,30	2450,30	2448,83	1,47	165,70	165,70	161,54	4,16	2448,83	161,54
<b>Dietiléter</b>	0	0	0	0	0	0	-	972	911,09	911,09	910,81	0,27	61,61	61,61	60,91	0,70	910,81	60,91
<b>Flujo molar total (kmol/h)</b>	1,02	8,46	9,48	9,48	7,30	2,18	72,18	43,47	41,51	41,51	40,91	0,59	4,16	4,16	1,95	1,43	40,91	1,95
<b>Flujo total (kmol/h)</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	1,02	0	0,069	0,069	0	0,069	-	0	0	0	0	0	0,07	0,07	trace	0,07	0	Trace
<b>Metanol</b>	0	8,46	7,501	7,501	7,29	0,206	-	0	0,21	0,21	0,21	0	0	0	0	trace	0,21	0
<b>Alcoholes jojobílicos</b>	0	0	0,956	0,956	0	0,955	-	0	0,57	0,57	0	0,57	0,38	0,38	0	0,38	0	0
<b>FAME</b>	0	0	0,956	0,956	0	0,954	-	0	0	0	0	0	0,95	0,95	0,02	0,93	0	0,02
<b>Hexano</b>	0	0	0	0	0	0	-	30,35	28,43	28,43	28,42	0,02	1,92	1,92	0,05	0,05	28,42	0,05
<b>Dietiléter</b>	0	0	0	0	0	0	-	13,12	12,29	12,29	12,29	0	0,83	0,83	1,87	0,01	12,29	1,87
<b>Fracción másica</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	1	0	0,05	0,05	0	0,06	-	0	0	0	0	0	0	0,06	0	0,09	0	0
<b>Metanol</b>	0	1	0,27	0,27	1	0,01	-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Alcoholes jojobílicos</b>	0	0	0,34	0,34	0	0,46	-	0	0,05	0,05	0,00	0,99	0,18	0,18	0,01	0,26	0	0,01
<b>FAME</b>	0	0	0,34	0,34	0	0,46	-	0	0	0	0	0	0,44	0,44	0,03	0,64	0	0,03
<b>Hexano</b>	0	0	0	0	0	0	-	0,73	0,69	0,69	0,73	0,01	0,24	0,24	0,70	0,01	0,73	0,70
<b>Dietiléter</b>	0	0	0	0	0	0	-	0,27	0,26	0,26	0,27	0,00	0,09	0,09	0,26	0	0,27	0,26
<b>Entalpía (kW·h/h)</b>	8,7	177251,1	1017,3	358,9	177,1	1913,2	-	57,1	-43,1	56,8	556,8	12,6	-269,6	354,7	1606,5	2741,5	53,6	11,9

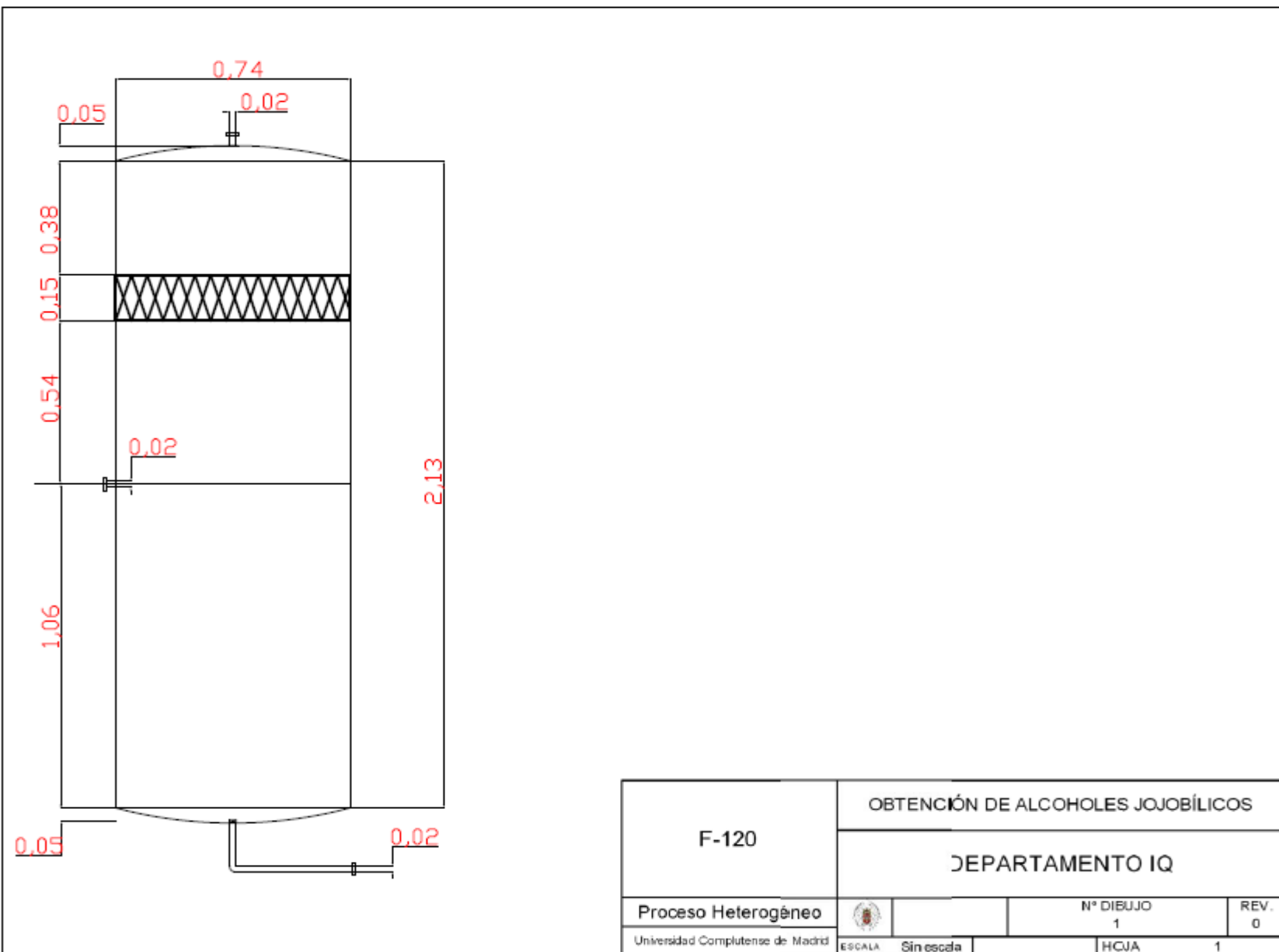
**Balance de materia y energía (Parte II)**

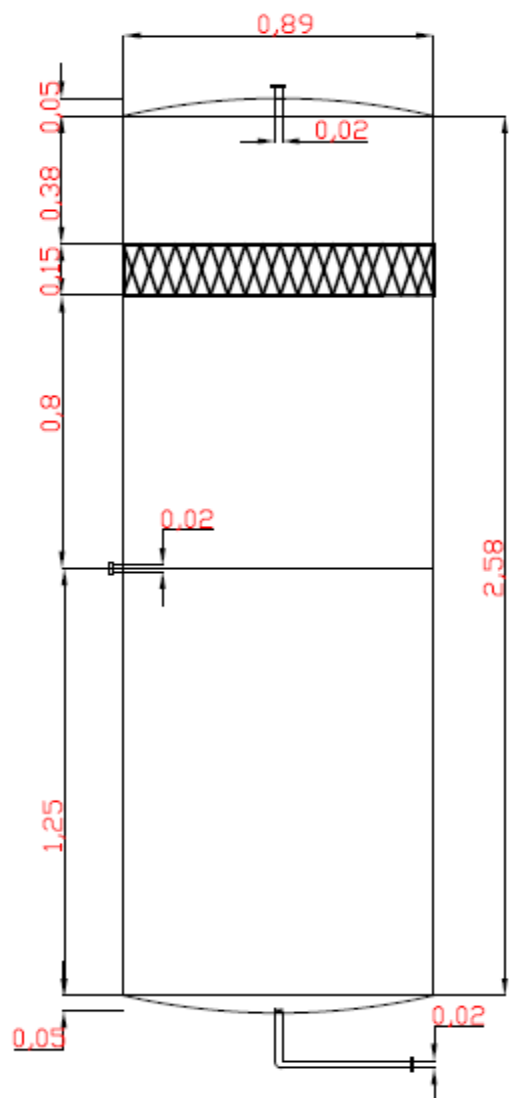
	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
<b>Temperatura (°C)</b>	25	25	25	25	-20	-20	25	25	100	100	25	150	150	25	25	25	47	69
<b>Presión(atm)</b>	1	0,8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,8	0,8	0,8	1	1	1	1
<b>Flujo másico total (kg/h)</b>	231,23	471,0146	471,015	2620,7	2405,71	685,9919	2405,71	685,992	2291,05	114,636	2291,05	341,3531	344,6188	341,35	341,35	6230,49	1805,1	4424,91
<b>Flujo másico (kg/h)</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	0,00	42,53	42,53	0,00	0,09	42,44	0,09	42,44	0,00	0,09	0,00	0,00	42,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Metanol</b>	0	0,00007	0,00007	0	0,00007	0	0,00007	0	0	0,00007	0	0	0	0	0	6,60659	6,6	0
<b>Alcoholes jojobílicos</b>	1	122,47	122,47	0	113,28	9,19	113,28	9,19	0,46	112,83	0,46	0,09	9,10	0,09	0,09	2	0	2
<b>FAME</b>	7	301	301	0	1	301	1	301	0	1	0	9	292	9	9	16,05	5,29	11
<b>Hexano</b>	161,54	4,16	4,16	1928	1685,64	246,11	1685,64	246,11	1684,60	1,01	1684,60	245,12	0,98	245,12	245,12	4540,30	193,41	4346,48
<b>Dietiléter</b>	60,91	0,70	0,70	693	606,10	87,70	606,10	87,70	605,98	0,12	605,98	87,55	0,14	87,55	87,55	1665,28	1599,80	65,44
<b>Flujo molar total (kmol/h)</b>	1,95	1,43	1,43	31,71	28,08	5,05	28,08	5,05	28,53	0,36	28,53	4,05	1,01	4,05	4,05	75,42	24,05	51,66
<b>Flujo molar (kmol/h)</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	trace	0,07	0,07	0,00	0,00	0,07	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Metanol</b>	0	trace	trace	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	trace	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,21	0,21	0,00
<b>Alcoholes jojobílicos</b>	0,00	0,38	0,38	0	0	0,03	0	0,03	0	0,35	0	0	0,03	0	0	0	0	0
<b>FAME</b>	0	0,93	0,93	0	0	1	0	1	0	0,00	0	0	1	0	0	0,05	0,02	0
<b>Hexano</b>	0	0,05	0,05	22	19,56	2,85	19,56	2,85	20	0,01	20	3	0,01	3	3	52,69	2	50,44
<b>Dietiléter</b>	1,87	0,01	0,01	9	8	1,18	8	1,18	8	0	8	1,18	0,00	1,18	1,18	22,47	21,58	0,88
<b>Fracción másica</b>																		
<b>Aceite de Jojoba</b>	0,00	0,09	0,09	0,00	0,00	0,06	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Metanol</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Alcoholes jojobílicos</b>	0,01	0,26	0,26	0,00	0,05	0,01	0,05	0,01	0,00	0,98	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>FAME</b>	0,03	0,64	0,64	0,00	0,00	0,44	0,00	0,44	0,00	0,01	0,00	0,03	0,85	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
<b>Hexano</b>	0,70	0,01	0,01	0,74	0,70	0,36	0,70	0,36	0,74	0,01	0,74	0,72	0,00	0,72	0,72	0,73	0,11	0,98
<b>Dietiléter</b>	0,26	0,00	0,00	0,26	0,25	0,13	0,25	0,13	0,26	0,00	0,26	0,26	0,00	0,26	0,26	0,27	0,89	0,01
<b>Entalpía (kW/h/h)</b>	11,90	342,70	342,70	41,70	-29,40	-262,70	38,70	345,70	398,40	8,70	36,50	1405,10	1984,50	13,90	15,01	117,10	207,51	224,64



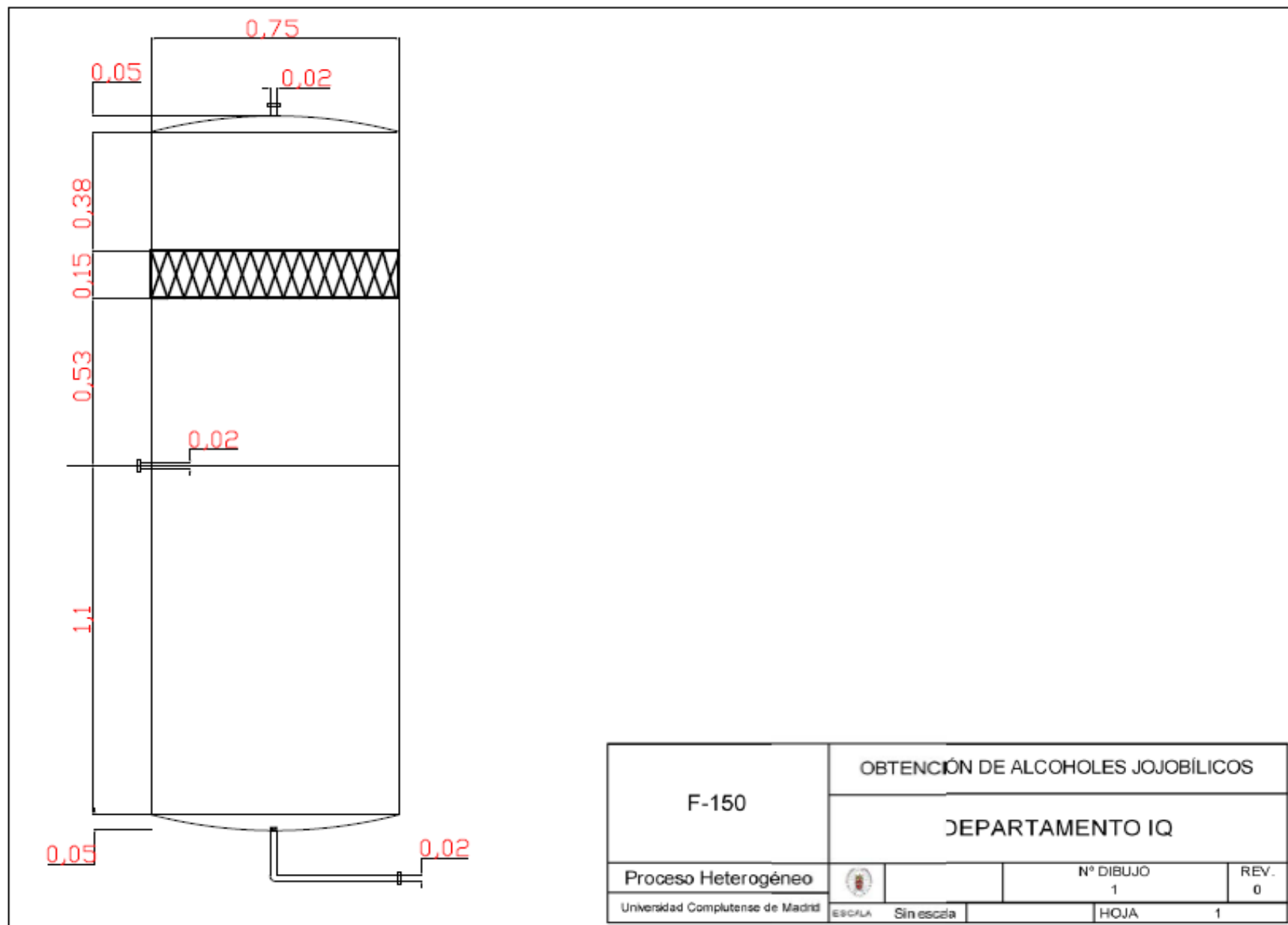


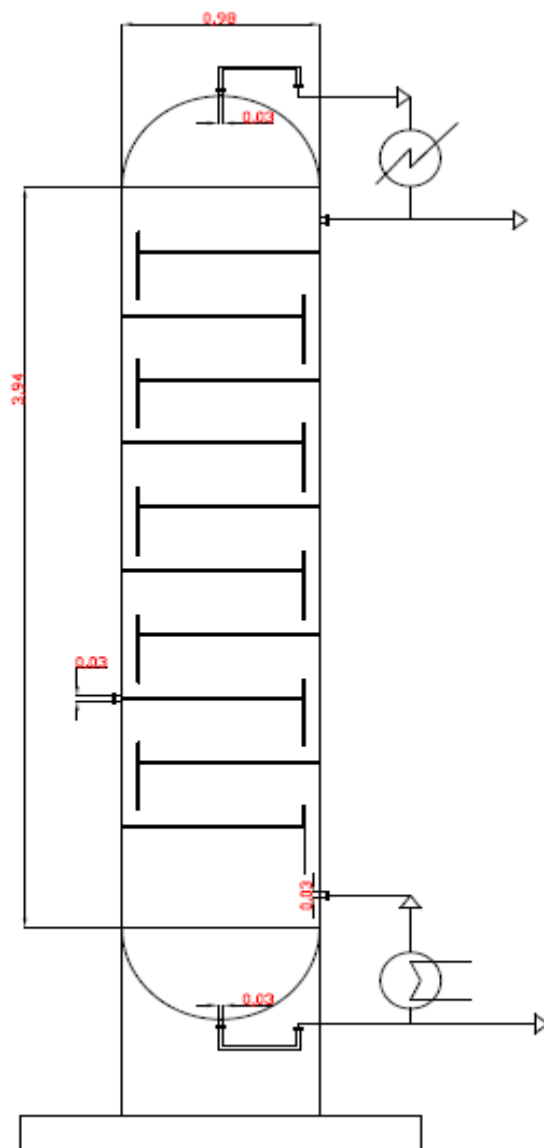




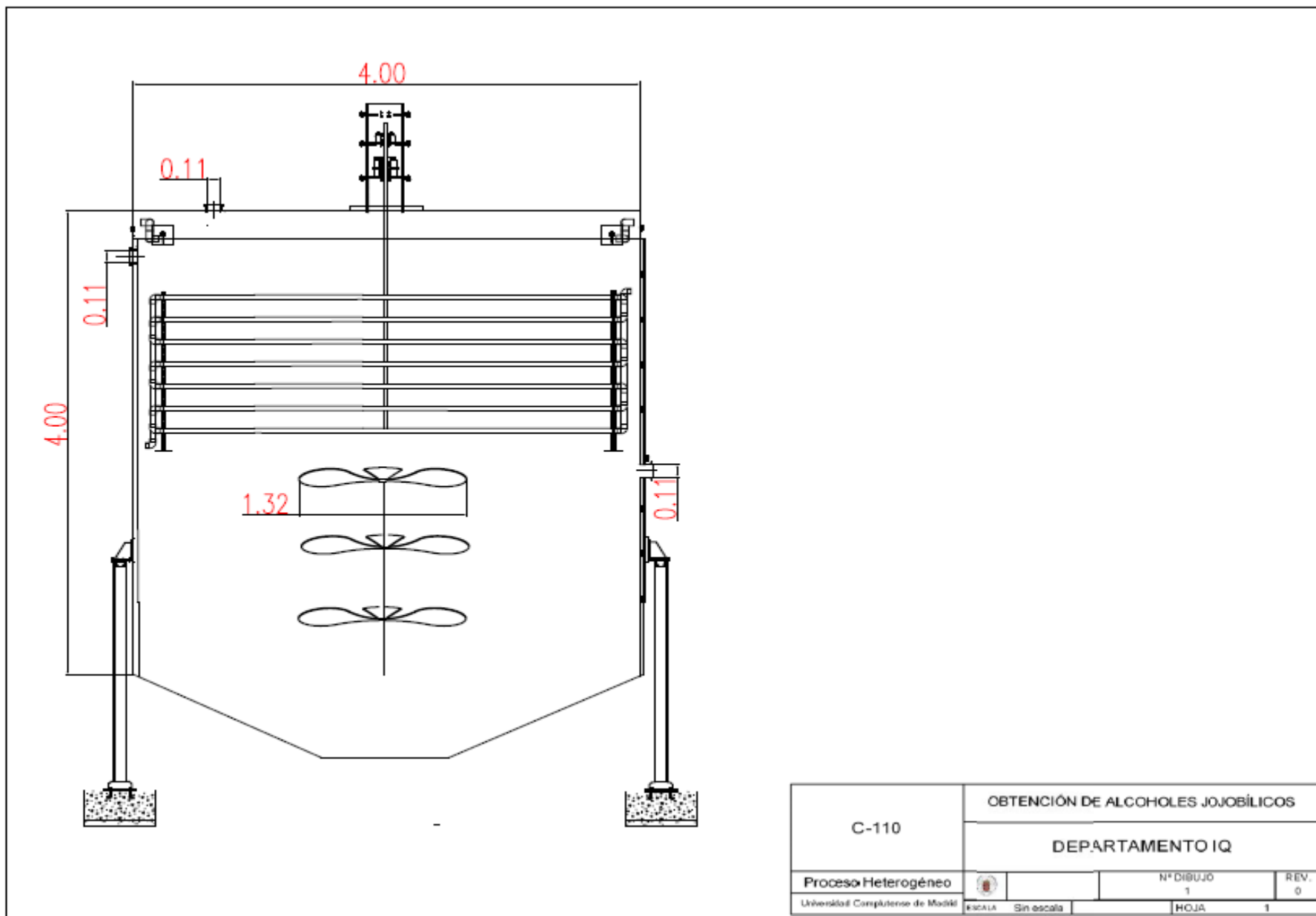


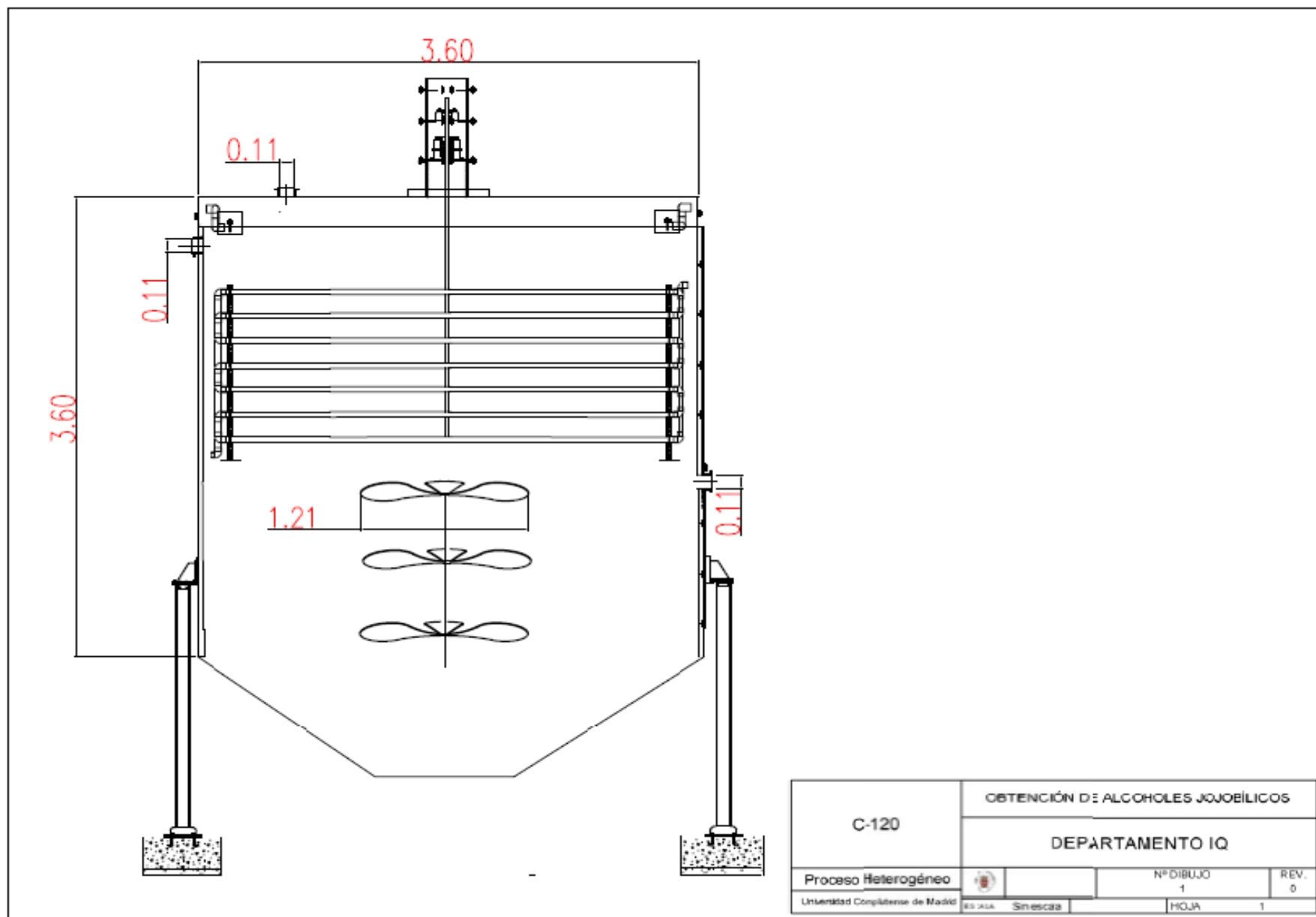
F-130	OBTENCIÓN DE ALCOHOLES JOJOBÍLICOS			
	DEPARTAMENTO IQ			
Proceso Heterogéneo		Nº DIBUJO 1	REV. 0	
Universidad Complutense de Madrid	ESCALA Sin escala	HOJA 1		





T-120	OBTENCIÓN DE ALCOHOLIOS JOJOBÍLICOS		
	DEPARTAMENTO IQ		
Proceso Heterogéneo		Nº DIBUJO 1	REV. 0
Universidad Complutense de Madrid		ESCALA Sin escala	HOJA 1





## **PUBLICACIONES ORIGINALES**





## **Publicación I**

**M.Sánchez**, M. Navas, J.Ruggera, M. Casella, J.Arakil, M. Martínez

Biodiesel production optimization using  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Energy, 2014, 73, 661-669

IF:4.465



# Biodiesel production optimization using $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ based catalysts



Marcos Sánchez<sup>a</sup>, Marisa Navas<sup>b</sup>, José F. Ruggera<sup>b</sup>, Mónica L. Casella<sup>b</sup>, José Aracil<sup>a</sup>, Mercedes Martínez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> CINDECA, CCT-CONICET y Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 19 February 2014

Received in revised form

28 May 2014

Accepted 17 June 2014

Available online 10 July 2014

### Keywords:

Transesterification

$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Heterogeneous

Biodiesel

Response surface methodology

Design of experiments

## ABSTRACT

**Abstract:** The transesterification reaction of soybean oil with methanol is studied with different  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  heterogeneous catalysts. The catalysts used are K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , Na- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , Li- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ca- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ba- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  both 5% and 10% in metal content are prepared by impregnation. The first study concluded that only two of the ten catalysts studied (K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , Na- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  with 10% content in metal) gave a FAME (Fatty acid methyl esters) yield result higher than 90%. A mixed-level design of experiments is used to know which the best catalyst is between the K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  and the Na- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  with 10% content in metal. Also, a factorial design of experiments and central composite designs have been used with K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  with 10% content in metal, which resulted the most active catalyst. The chosen variables are reaction time, initial catalyst percent and methanol:oil ratio, while the response is the biodiesel yield. Soybean heterogeneous transesterification is strongly affected by the methanol:oil ratio and it is slightly affected by the catalyst percent. Nevertheless, reaction time has no important effects in the biodiesel yield. Finally, the industrial application of the soybean biodiesel as determined through the study of the quality control of the biofuel and the reuse of K- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  with 10% content in metal.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Nowadays, one of the main objectives of mankind is to search how to improve clean and environmentally-friendly energy sources. Biodiesel, the valued product of the transesterification of triglycerides, is one of these sources and keeps maintaining the promise to substitute part of the petroleum diesel consume [1]. Transesterification can be carried out with different short-chain alcohols, although the most used alcohol is methanol due to its reactivity [2].

Transesterification involves three consecutive and reversible reactions [3]; where monoglycerides, diglycerides and glycerol are also produced. If the used catalyst is homogeneous, it will be within the mixture of the reaction. However, the heterogeneous solid catalyst can be removed easily from the product, making the overall purification much more feasible. Moreover, there are more advantages when a heterogeneous catalyst is used in the

transesterification: catalyst reusability, easy separation of glycerol and much simpler handling and management of waste [4]. On the other hand, there are two important drawbacks in the use of heterogeneous catalysts which are the slow transesterification reaction rate and the viscosity increase of the biodiesel [4]. However, the entire process is still feasible using heterogeneous catalysts due to the advantages mentioned before.

Currently, transesterification reaction can be carried out by five different kinds of catalysts. The first type of catalyst is the alkali homogeneous which is very active and inexpensive but the purification steps are more tedious [5–18]. Secondly, acid homogeneous catalysts are suitable for oils with a high content in FFA (Free fatty acids) but the reaction rate is usually low and their separation is difficult [5,6,10,13,19]. Thirdly, there are also alkali heterogeneous catalysts which require high alcohol:oil ratio to be effective but are more environmentally-friendly because they reduce waste emissions [5,6,11,20–22]. The fourth kind of catalysts is the acid heterogeneous which are less corrosive and toxic but is more costly and presents more diffusional problems than the homogeneous catalyst [5,9,20,23]. The last kind of catalyst is the enzyme which can be easily separated, regenerated and reused but, on the other hand, has a low reaction rate and easily loses activity [5,8,12,13,24–30].

\* Corresponding author. Tel./fax: +34 91 394 4167.

E-mail addresses: [marcosan@pas.ucm.es](mailto:marcosan@pas.ucm.es) (M. Sánchez), [casella@quimica.unlp.edu.ar](mailto:casella@quimica.unlp.edu.ar) (M.L. Casella), [jami@quim.ucm.es](mailto:jami@quim.ucm.es) (J. Aracil), [mmr1@quim.ucm.es](mailto:mmr1@quim.ucm.es) (M. Martínez).

## **Publicación II**



**M.Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J.Arakil, M. Martínez

Kinetics of Jojoba Oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst.

Chemical Engineering Journal. 2015, 262, 460-647

IF:4.181



# Kinetics of Jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst

Marcos Sánchez<sup>a</sup>, Jorge M. Marchetti<sup>b</sup>, Nouredin El Boulifi<sup>a</sup>, José Aracil<sup>a</sup>, Mercedes Martínez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Chemical Engineering Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain

<sup>b</sup> Department of Mathematical Science and Technology, Norwegian University of Life Sciences, Drøbakveien 31, 1432 Ås, Norway

## HIGHLIGHTS

- The catalyst obtained after calcination is mainly CaO and it is macroporous.
- The optimum calcination temperature is 800 °C.
- The catalyst is easily contaminated by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>.
- The kinetic mechanism fits a sigmoidal curve because mass transfer limitations.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 11 August 2014

Received in revised form 10 September 2014

Accepted 25 September 2014

Available online 13 October 2014

### Keywords:

Jojoba oil

Kinetics

CaO

Heterogeneous

Biodiesel

Methanolysis

## ABSTRACT

In this study, the kinetics of the heterogeneous methanolysis of Jojoba oil using calcined shells of *Mytilus Galloprovincialis* as catalyst has been studied at different temperatures (45–55–65 °C), methanol:oil ratios (6:1–9:1–12:1) and catalyst percents (6–8–10%). The main products obtained are the jojobyl alcohols with pharmaceutical activity and Fatty Acid Methyl Ester (FAME) is produced as co-product. The catalyst was synthesized through calcination at 800 °C during 6 h. The catalyst was characterized by BET method, X-ray diffraction analysis (XRD), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP) and transmission electron microscopy (TEM). The catalyst is mainly CaO which is macroporous, it has low porosity and turns to Ca(OH)<sub>2</sub> in the course of the reaction. The reaction was performed immediately after the calcination process in order to avoid the poisoning of the catalyst by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The poisoning of the catalyst and its effect has also been object of this study. In addition, external and internal mass transfer limitations and the effect of different calcination temperatures on the process have been studied. The proposed kinetic mechanism fits a sigmoidal curve because there are mass transfer limitations which control the process at the beginning of the reaction whereas the chemical reaction is the limiting step when a critical amount of FAME and jojobyl alcohols are formed. The chosen variables in this kinetic study have been the temperature, the initial catalyst percent and the methanol:oil ratio. The kinetic study describes the whole methanolysis process accurately.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Research is increasingly focused on producing Fine Chemicals from inexpensive and environmentally-friendly raw materials. In addition, the production of biodiesel has meant a significant advance for limiting the use of fossil fuels in the last decade [1]. These two concepts could be combined through a Jojoba biorefinery where valuable long chain alcohols would be obtained as main

products and Fatty Acid Methyl Ester as co-product. The introduction of an environmentally-friendly catalyst derived from fish industry (mussel shells) makes this process more profitable and even more interesting.

Jojoba is a perennial shrub that grows naturally in deserts and its interest is growing for industrial purposes in some countries, especially in cosmetics and pharmaceutical products. Today, Jojoba crops are cultivated in the United States, Central and South America, South Africa and many other countries. Jojoba oil is obtained by a solvent extraction or cool pressing with a yield about 50% [2–4]. The composition of the Jojoba oil has particularities regarding the rest of vegetable oils [5] because it has no glycerides in their structure but a long straight ester chain [6]. It is composed of fatty acids

\* Corresponding author. Tel./fax: +34 91 394 4167.

E-mail addresses: [marcosan@pas.ucm.es](mailto:marcosan@pas.ucm.es) (M. Sánchez), [jorge.mario.marchetti@nmbu.no](mailto:jorge.mario.marchetti@nmbu.no) (J.M. Marchetti), [nboulifi@quim.ucm.es](mailto:nboulifi@quim.ucm.es) (N. El Boulifi), [jam1@quim.ucm.es](mailto:jam1@quim.ucm.es) (J. Aracil), [mmmr1@quim.ucm.es](mailto:mmmr1@quim.ucm.es) (M. Martínez).

### **Publicación III**



**M. Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J. Aracil, M. Martínez

Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I:

Simulation of the process.

**Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2014 DOI: 10.1002/bbb.1522**

IF:4.263

# Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part I: Simulation of the process

**Marcos Sánchez**, Universidad Complutense de Madrid, Spain

**Jorge M. Marchetti**, Norwegian University of Life Sciences, Ås, Norway

**Noureddin El Boulifi, Mercedes Martínez, José Aracil**, Universidad Complutense de Madrid, Spain

Received August 3, 2014; revised August 24, 2014; accepted August 26, 2014

View online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com); DOI: 10.1002/bbb.1522;

*Biofuel, Bioprod. Bioref.* (2014)

**Abstract:** In this paper, the concept of a biorefinery is focused on the use of jojoba oil together with a catalyst produced from waste derived from the fish industry to obtain jojobyl alcohols as a main product and fatty acid methyl ester (FAME) as co-product. The overall process is divided into three steps: a transesterification step, crystallization step, and a purification step. For the study of this process, two different simulation softwares were used to run the mass and energy balances. In addition, the main properties of transesterified jojoba oil, jojobyl alcohols, and FAME were also determined. On one hand, the jojobyl alcohols (11-eicosenol, 13-docosenol, and 15-tetracosenol), which are obtained through two-step crystallizations, have many pharmaceutical applications and a high added value as a main product. From these results, it is concluded that the FAME obtained as a co-product during the process is not suitable to be sold as biodiesel, but it might be used in the biorefinery to produce electricity, making the overall process energy more efficient. © 2014 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd

**Keywords:** jojoba oil; biorefinery; transesterification; heterogeneous; biodiesel; methanolysis

## Introduction

The use of energy is swiftly increasing because of the population growth, higher quality of life, and the rise in energy production. The world energy crisis and its associated environmental problems must be contained through the use of different renewable energies.<sup>1</sup> One of these renewable alternatives is the partial substitution of conventional refineries for biorefineries. The major advantage of the use of biorefineries is the maximization of the value derived from the biomass feedstock combining two opposite concepts, such as economy with environment.<sup>2</sup>

Jojoba oil (*Simmondsia chinensis*) is a natural product extracted from the seeds of the jojoba plant, a perennial shrub which originally comes from the Sonora Desert. Unlike the rest of the common oils, jojoba oil is not formed by triglycerides but is a mixture of unsaturated long straight chain esters which are mainly alcohols and carboxylic acids.<sup>3</sup> Jojoba oil is obtained by solvent extraction or cool pressing with a yield about 50%.<sup>4,5</sup> Jojoba oil and its derivatives have many applications in different fields, such as cosmetics, pharmaceuticals, and lubricants.

Biodiesel or fatty acid methyl ester (FAME) is an alternative to fossil fuels which is non-toxic, biodegradable, and made from biomass.<sup>6</sup> Today, biodiesel is usually produced

#### **Publicación IV**



**M.Sánchez**, J. Marchetti, N. El-Boulifi, J.Arakil, M. Martínez

Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part II:

Feasibility study and economical assessment

**Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2014** DOI: 10.1002/bbb.1521

IF:4.263

# Jojoba oil biorefinery using a green catalyst. Part II: Feasibility study and economical assessment

**Marcos Sánchez**, Universidad Complutense de Madrid, Spain

**Jorge M. Marchetti**, Norwegian University of Life Sciences, Ås, Norway

**Noureddin El Boulifi, Mercedes Martínez, José Aracil**, Universidad Complutense de Madrid, Spain

Received August 3, 2014; revised August 24, 2014; accepted August 26, 2014

View online at Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com); DOI: 10.1002/bbb.1521;

*Biofuel, Bioprod. Bioref.* (2014)

**Abstract:** In this work, the study of market and economic variables for a jojoba oil biorefinery is conducted. The raw materials used in this process were jojoba oil, methanol, a green catalyst derived from the fish industry, hexane, and diethylether. The products obtained in this process are jojobyl alcohols, which have pharmaceutical applications, and the fatty acid metyl esters (FAME) which are used to generate energy in the plant. The economic sensitivity analysis was performed for the internal rate of return (IRR) and payback time when the prices of jojobyl alcohols, jojoba oil, management and treatment of the diethylether:hexane stream, and methanol vary in fixed ranges. In addition, the influences of the product failure, tax percentage, advertisement and selling expenses, and the royalties over the economy of the process were also studied. The variables which have the most impact on the economy of the process were the jojobyl alcohol and jojoba oil price; small modifications in these variables result in relevant changes in the economy of the biorefinery. However, the price of the methanol is not significant for the profitability of the plant because 85% of the excess alcohol used in the transesterification step is recycled. © 2014 Society of Chemical Industry and John Wiley & Sons, Ltd

**Keywords:** jojoba oil; economic study; transesterification; heterogeneous; biodiesel; methanolysis

## Introduction

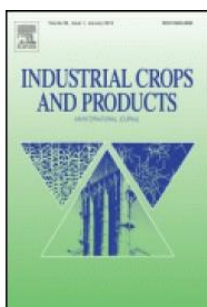
The majority of chemical products are based on fossil fuels (petroleum, gas, coal, etc.) and a drastic change to renewable alternatives is required.<sup>1</sup> This drastic change might be possible with investment in and start-up of biorefineries in this century. In biorefineries, bioproducts such as fuels, polymers, pharmaceutical products, and so forth are obtained from bio-based raw materials.<sup>2</sup> A biorefinery is a facility that integrates conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals

from biomass, according to the NREL.<sup>3</sup> The success of a biorefinery depends on reaching two goals: displacement of non-renewable raw materials and economic profitability through obtaining high added value products.<sup>3</sup>

The interest in jojoba oil is growing each year for its potential in many fields, such as the pharmaceutical industry. Currently, the production of the shrub is usually in the United States, Central and South America, South of Africa, and Israel. Jojoba oil and its derivatives have many applications in different fields such as cosmetics, pharmaceuticals, and lubricants.<sup>4</sup> In this case, the main raw



**Publicación V**

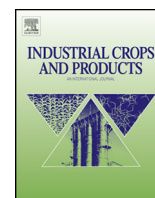


N. El Boulifi, **M. Sánchez**, M.Martínez, J. Aracil

Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts.

Industrial Crops and Products, 2015, 69, 244-250.

IF: 3.559



# Fatty acid alkyl esters and monounsaturated alcohols production from jojoba oil using short-chain alcohols for biorefinery concepts



Nouredin El-Boulifi, Marcos Sánchez, Mercedes Martínez, José Aracil \*

Chemical Engineering Department, Faculty of Chemistry, Complutense University, 28040 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 6 November 2014

Received in revised form 2 February 2015

Accepted 15 February 2015

Available online 23 February 2015

### Keywords:

Alkyl esters

Crystallization

Jojoba oil

Jojobyl alcohols

Transesterification

## ABSTRACT

In this work, the jojoba oil (JO), was transesterified with four short-chain alcohols to give mixtures of jojobyl alcohols (JA) as main product and fatty acid alkyl esters (FAAE) as co-product in biorefinery concept. As the use of these mixtures as biodiesel have many disadvantages, the separation of JA from the FAAE was carried out. After the separation step, the main properties of transesterified jojoba oil (TJO), JA and FAAE were determined. The JA (9-octadecenol, 11-eicosenol, 13-docosenol and 15-tetracosenol), which are obtained through two-step crystallizations have many pharmaceutical applications and a high-added value as main product. From these results, it was found that after the separation of JA from FAAE some properties of the fraction rich in FAAE, has been improved regarding its corresponding TJO. In addition, when other short-chain alcohols instead of methanol were used as transesterification agents, the cold properties and oxidation stability of FAAE were improved, while the kinematic viscosity was increased.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In the last two decades, interest in biotechnology has increasingly focused on obtaining value-added products from low-value by-product or waste materials (Pandey et al., 2000). Lignocellulosic materials from agriculture and forest management are the most favorable substrate for bioconversion as they are renewable and abundantly available, with a potential for the production of biofuels, biochemicals and other economic by-products.

Other feedstock's suitable for conversion into biofuel and chemicals are vegetable oils. Triacylglycerides produced by plants have got attention for the last decades because to their environmental benefits and for being renewable resources (Dias et al., 2013). Plant triacylglycerides from oil crops give the integrated biorefinery a potential source of renewable fuels and chemicals (Bozell, 2008; Janssen et al., 2013). The production of renewable energy and chemicals could be obtained through a jojoba biorefinery where valuable long chain alcohols would be obtained as main products and fatty acid alkyl esters as co-product.

Jojoba (*Simmondsia chinensis*) is a perennial shrub that belongs to the Simmondsiaceae family and it naturally grows in the United States, Central and South America, South Africa and many other countries. The production of oil in the extraction process of jojoba

oil is usually from 45% to 55% and this oil is formed by unsaturated long-chain esters from C<sub>20</sub> to C<sub>44</sub> (Wisniak, 1987). This structure makes jojoba oil (JO) really interesting for partial substitution of sperm whale oil (García et al., 1995). Besides, JO and its derivatives have a wide range of industrial uses, mainly in cosmetic, pharmaceuticals, dietetic foods, animal feeding, lubrication, polishing and gardening (Shani, 1995). In addition, recently JO also has begun to appear as one of several biodiesel sources (Al-Widyan and Al-Muhtase, 2010; Bouaid et al., 2014).

The most relevant drawback of JO for biodiesel production is the high viscosity and low-temperature properties of the transesterified jojoba oil (TJO), because it shows a high cloud point (CP) and pour point (PP) (Shah et al., 2010). The peculiar composition of JO has as a consequence of unique product obtained in the alcoholysis that consists of a mixture of fatty acid alkyl ester (FAAE) and long chain jojobyl alcohols (JA). In addition, the poor low-temperature properties in biodiesel can be solved using different improving additives (BS EN 14,214, 2003). The viscosity of TJO (mixture of JA and FAAE), so far needs to be reduced so that it will be accepted by fuel properties standards, hence it should be reduced from more than 19 to lower than 7.

The separation of JA as value-added products from FAAE (biodiesel) not only reduces the FAAE viscosity and improves FAAE low-temperature properties, also allows FAAE production to become more cost-effective (Chem Systems, 2001; Sánchez et al., 2014). This oily liquid mixture of JA components of JO (*cis*-9-octadecenol, *cis*-11-eicosenol, *cis*-13-docosenol and

\* Corresponding author. Tel.: +34 91 394 4167; fax: +34 91 394 4167.  
E-mail address: [jam1@quim.ucm.es](mailto:jam1@quim.ucm.es) (J. Aracil).

# **PATENTES**



J. Aracil, M. Martínez, N. El-Boulifi, **M. Sanchez**, M.Serrano.

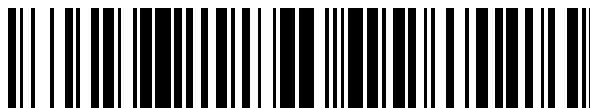
*“Proceso integrado de obtención de alcoholes monosaturados y biodiesel o biodisolvente a partir de aceite de Jojoba”.*

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 620**

21 Número de solicitud: 201300261

51 Int. Cl.:

**C07C 33/025** (2006.01)

**C07C 69/52** (2006.01)

**C07C 67/03** (2006.01)

12

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**15.03.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.09.2014**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)**

**Avenida de Séneca, 2  
28040 Madrid ES**

72 Inventor/es:

**ARACIL MIRA, José;  
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, Mercedes;  
EL BOULIFI, Nourdeddin;  
SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Marcos y  
SERRANO MARTÍNEZ, Marta**

74 Agente/Representante:

**PLUMET ORTEGA, Joaquín**

54 Título: **Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba**

57 Resumen:

Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de jojoba. Se transesterifica aceite de jojoba en presencia de alcoholes de bajo y medio peso molecular empleando catalizadores enzimáticos, heterogéneos u homogéneos. El producto de reacción se somete a varias etapas de cristalización en un sistema de disolventes orgánicos puros o mezcla disolvente polar/apolar.

El proceso permite la obtención de diferentes mezclas de alcoholes grasos insaturados de alta pureza en forma de líquido oleoso útil para la administración transdérmica de agentes farmacológicos. Como producto secundario se obtienen ésteres monoalquílicos que pueden utilizarse como biodiesel o como productos biodegradables.

ES 2 494 620 A1

**DESCRIPCIÓN**

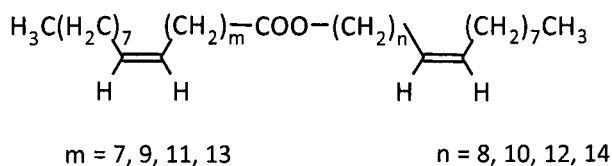
Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba.

**5 Sector de la Técnica**

La presente invención se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la obtención integrada de diferentes mezclas compuestas por alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y esteres monoalquílicos a partir de aceite de Jojoba. El procedimiento consiste en la transesterificación catalítica de aceite de Jojoba con alcoholes de cadena corta y mediana que da lugar a una mezcla de alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y esteres monoalquílicos de ácidos de Jojoba y la posterior separación de los mismos. Los alcoholes obtenidos tienen entre 18 y 24 átomos de carbono. Estas mezclas de alta pureza se usan en las composiciones farmacéuticas, productos alimenticios y suplementos dietéticos. Más específicamente para el tratamiento tópico de infecciones subdérmicas tales como infecciones por virus herpes y la administración transdérmica de agentes farmacológicos para el tratamiento de diversos trastornos. Por otro lado, la mezcla de esteres monoalquílicos puede ser utilizada como biodiesel y como productos biodegradables.

**Estado de la técnica**

El aceite de Jojoba (*Simmondsia chinensis*) es un producto natural que se extrae de las semillas de la planta que lleva su nombre y que es un arbusto originario del desierto de Sonora, al norte de México y sudoeste de EE.UU. A diferencia de otros aceites obtenidos de plantas o de pescados, el aceite de Jojoba no está compuesto por triglicéridos, sino por una mezcla de ésteres lineales compuestos principalmente de alcoholes y ácidos carboxílicos ambos de cadena larga (Wisniak, *The Chemistry and technology of Jojoba oil*, publ. by *American Oil Chemists Society*, Champaign, Illinois, 272 pp, **1987**). Estos ésteres tienen dos dobles enlaces, en configuración cis, uno a cada lado del grupo éster en la posición 9-Omega (Fórmula I).



## (I)

5

El aceite de Jojoba ha estado disponible comercialmente desde hace más de cincuenta años, y varios millones de kilos se utilizan al año en formulaciones farmacéuticas y cosméticas. Es reconocido como seguro para usos cosméticos (*J. Amer. Coll. Toxicol.*, 11(1): 57-74, **1992**). Numerosas pruebas han demostrado que su uso tópico en humanos es seguro y no tóxico, de igual modo que su administración vía oral a ratones, ratas y conejos (Taguchi y Kunimoto, *cosmetics and toiletries*, 92: 53-61, **1977**; Clark y Yermanos, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 102(2): 1409-1415, **1981**; Hamm, *J. Food Sci.*, 49: 417-428, **1984**; Verschuren y Nugteren, *Food Chem. Toxicol*, 27: 45-48, **1989**). Los seres humanos que han ingerido semillas de Jojoba, con un contenido en aceite de aproximadamente del 50%, no han sufrido efectos adversos, si bien la ingesta de 200 gramos puede producir náuseas. El aceite de Jojoba es empleado también como promotor de eficacia terapéutica de otros principios activos, ya que aumenta la absorción percutánea y la acumulación en la epidermis, y es capaz de actuar como un portador de los principios activos a la capa profunda de la piel para realizar su función US6559182. Sin embargo, el aceite de Jojoba por sí mismo utilizado directamente como portador, sólo es capaz de disolver los principios activos lipófilicos, pero no es útil como portador de principios activos hidrófilicos.

25

Verbiscar et al. (*J. Agric Food Chem.*, 28: 571-578, **1980**), en un estudio sobre la administración oral del aceite de Jojoba para ratones, demostró que el aceite de Jojoba actúa como un lubricante intestinal, y se estima que aproximadamente el 20% de aceite de Jojoba se hidroliza por las esterasas en el sistema gastrointestinal, produciendo así alcoholes de Jojoba *in situ*.

30

Después de la absorción dérmica, el aceite de Jojoba también se metaboliza parcialmente a los correspondientes alcoholes. Por lo tanto, un nuevo portador derivado del aceite de Jojoba, como la mezcla de alcoholes, puede ser capaz de transportar una amplia gama de principios activos, ya sea  
5 lipófilos o hidrófilos, presentando además las ventajas propias de los portadores acuosos frente a los oleosos.

Los alcoholes grasos insaturados representan productos intermedios importantes para un gran número de productos de la industria química, tal  
10 como por ejemplo para la obtención de tensioactivos, en aplicaciones directas farmacéuticas, cosméticas, o como auxiliares textiles (Monick, J.-A., *JAOCS*, 56: 853-860, **1979**). Los alcoholes de cadena de 16 a 20 átomos de carbono y de 1 a 4 dobles enlaces son antiproliferativos y antivirales contra virus con envoltura (Sands, J. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 15: 67-73, **1979**).  
15 Estos alcoholes insaturados fueron más potente in vitro que los alcoholes saturados de cadena más corta (Snipes, W. et al., *Antimicrob. Agents Chemother.*, 11: 98-104, **1977**). La patente US4513008 describe la inhibición de virus encapsulados como el herpes con ácidos, aldehídos o alcoholes primarios lineales poliinsaturados de cadena de 20 a 24 carbonos y de 5 a 7  
20 dobles enlaces. Posteriores investigaciones dieron lugar al desarrollo de n-docosanol como un tratamiento tópico para las infecciones de herpes.

La obtención de alcoholes grasos insaturados no se consigue a base de materias primas y de procedimientos petroquímicos, por el contrario debe  
25 partirse de materias primas naturales más o menos insaturadas. La producción industrial actualmente se basa en la hidrogenación a alta presión (260-300 °C y 25-30 MPa) de metilésteres y ácidos grasos, obtenidos respectivamente mediante transesterificación e hidrólisis o saponificación del aceite (Kreutzer, U.-R. *JAOCS*, 61(2), 343-348, **1984**; Voeste, T. y Buchold,  
30 H., *JAOCS*, 61(2), 350-352, **1984**). Numerosas patentes norteamericanas describen la fabricación de alcoholes de cadena larga, ya sea a partir de cera de abeja o de caña de azúcar, entre las que cabe mencionar: US6596776,



US6225354, US5856316 y US5663156. Estas patentes reivindican procesos de aislamiento de los alcoholes, directamente o después de la saponificación de los ésteres existentes en la cera. Sin embargo, solo existen 2 ejemplos de preparación de alcoholes a partir de aceite de Jojoba. El primero lo describe

5 Molaison, L.-J (*JAOCS*, 36: 379-382, **1959**). Este procedimiento se basa en la hidrogenólisis del aceite usando sodio como agente reductor y en presencia de un alcohol. A diferencia de la hidrólisis química donde los ácidos grasos permanecen intactos y deben ser separados de los alcoholes en la mezcla, en esta reacción, el ácido carboxílico del éster se convierte en su

10 correspondiente alcohol. La hidrogenólisis duplica la cantidad de alcoholes que se puede obtener a partir de aceite de Jojoba. La composición real de alcoholes de Jojoba varía de acuerdo con la fuente del aceite. Las cantidades relativas de los componentes individuales de alcoholes en Jojoba dependerán de la composición de ésteres de aceite de Jojoba. Un producto de alcoholes

15 de Jojoba preparado por hidrogenólisis resultó en una mezcla de 6% octadec-9-enol, 62% eicos-11-enol, 28% docos-13-enol y 4% tetracos-15-enol (Taguchi, *Proc. Sixth Int. Conf. Jojoba and its use*, eds. Wisniak and Zabicki, Ben-Gurion Negev Univ., Negev, Beer-Shiva, Israel, pp 371-391, **1984**). Posteriormente, Verbiscar, A.-L en la patente US6703052 trató de mejorar el

20 rendimiento de Molaison por hidrogenólisis de aceite de Jojoba empleando un nuevo agente reductor. La preparación implica la hidrogenólisis de aceite de Jojoba con hidruro de sodio bis-(2-metoxietoxi) aluminio empleando tolueno seco como disolvente. En la misma patente se describe también la obtención de una mezcla de alcoholes de cadena larga como los encontrados en aceite

25 de Jojoba a partir del aceite de la esperma de ballena, aplicando el mismo proceso de hidrogenólisis mencionado anteriormente.

En resumen, la mayor parte de los procedimientos de fabricación de alcoholes derivados de aceite de Jojoba o de otros, presentan una serie de

30 inconvenientes: Durante la saponificación del aceite o la cera (un éster o triglicérido) con álcali fuerte, se forman como subproductos sales de metales alcalinos de los ácidos carboxílicos de alto peso molecular. La presencia de

estas sales, obviamente, plantea un obstáculo para la purificación y recuperación de los alcoholes obtenidos a partir de cera o aceite obtenidos mediante este método. Otro procedimiento que presenta inconvenientes para la obtención de alcoholes es la hidrogenación. Dentro de estos  
5 inconvenientes cabe resaltar las condiciones severas de reacción, además de que los alcoholes obtenidos tienen un índice de yodo menor; son hidrogenados y son de tipo céreo, ya que el agente reductor puede reducir también el doble enlace carbono-carbono.

10 Para resolver estos inconvenientes se ha desarrollado en la presente invención, un procedimiento para la obtención de mezclas de alcoholes monoinsaturados de Jojoba, que consiste en (1) la descomposición del aceite de Jojoba a través de reacción de transesterificación (2) separación de la  
15 mezcla de alcoholes monoinsaturados y de los ésteres alquílicos. La etapa de separación (2) puede desarrollarse por dos vías diferentes: por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice y fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida mediante cristalización criogénica o la separación directa de los alcoholes y ésteres resultante de la reacción de transesterificación por  
20 cristalización fraccionada. La transesterificación se lleva a cabo usando diferentes alcoholes de bajo y medio peso molecular y en presencia de catalizadores enzimáticos, heterogéneos que al terminar la reacción se recuperan por filtración.

Este procedimiento de purificación, además de permitirnos obtener diferentes  
25 mezclas de alcoholes alifáticos monoinsaturados de Jojoba, se obtiene una mezcla de ésteres monoalquílicos de los ácidos grasos de Jojoba como subproductos que tienen muchas aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables.

30 Otra novedad de la presente invención, consiste en que al contrario que en la mayoría de las mezclas de alcoholes monoinsaturados de cadena larga descritas en la bibliografía (que se obtienen en forma de cera o sólidos de

bajo punto de fusión) se obtiene 3 diferentes mezclas de alcoholes, una sólida y dos líquidas a temperatura ambiente. Esta característica hace que las mezclas de alcoholes de Jojoba sean fácilmente absorbidas por la piel humana, al igual que el aceite de Jojoba. A diferencia del aceite de Jojoba, estos alcoholes no requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica.

### **Descripción detallada de la invención**

Proceso integrado de obtención de alcoholes monoinsaturados, biodiesel y productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba.

El objeto de la invención es proporcionar un proceso integrado para la producción de 3 mezclas de alcoholes monoinsaturados, con actividad farmacológica dentro del grupo de antivirales, y una mezcla de ésteres monoalquílicos, con aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables a partir de aceite de Jojoba (Figura 1) que comprende las siguientes etapas:

La primera etapa del proceso aquí descrito, es un procedimiento que consiste en someter el aceite de Jojoba a descomposición a través de una reacción de transesterificación, usando diferentes alcoholes de bajo y medio peso molecular. Los alcoholes empleados son metanol y octanol de origen petroquímico, y por otra parte etanol y butanol, obtenidos por fermentación de biomasa. En dicha reacción de transesterificación se han empleado catalizadores enzimáticos, heterogéneos y homogéneos.

Este procedimiento se amplía a fracciones líquidas y sólidas del aceite de Jojoba, las cuales se han obtenido mediante un proceso criogenización controlado a temperaturas entre 6 y 10 °C y tiempo de operación entre 1h y 36h.

Las enzimas utilizadas en la presente invención, son de determinadas características, consiguiendo que la transesterificación alcance conversiones superiores al 90%. Los sistemas catalíticos a los que se refiere la invención son preparados enzimáticos constituidos por lipasas, triacilglicerol hidrolasas  
 5 (EC 3.1.1.3), producidas por la especie fúngica *Mucor miehi* o la especie fúngica *Candida antarctica*, e inmovilizadas sobre resinas de intercambio aniónico o acrílicas macroporosas, con diferentes propiedades cada una de ellas. Las dos especies enzimáticas pueden ejercer con elevada efectividad la acción de lipasa o la acción carboxilesterasa y, también en ambos casos, la  
 10 especificidad de dichas enzimas puede ser posicional o no dependiendo del tipo de sustrato que se desee modificar con ellas. Los sistemas catalíticos tienen un diámetro medio que se encuentra en el rango de 50 a 400 Å, preferentemente entre 120 y 300 Å, siendo el rango en el que se encuentra la superficie específica de 10 a 150 m<sup>2</sup>/g, preferentemente entre 25 y 100 m<sup>2</sup>/g.

15

Los sistemas catalíticos producidos a partir de la especie fúngica *Mucor miehi* tienen una (número de μmoles de laurato de n-propilo obtenidos partiendo de ácido laúrico y 1-propanol durante un tiempo de reacción de 15 minutos, a temperatura de 60°C). actividad que se encuentra en el rango de 20 a 80  
 20 BIUS (número de μmoles de ácido palmítico transformados por trioleína por minuto utilizando la enzima inmovilizada a una temperatura de 40°C). Los sistemas catalíticos producidos a partir de la especie fúngica *Candida antarctica* tienen una actividad que se encuentra en el rango de 5000 a 12000 PLUS/g

25

Los catalizadores básicos heterogéneos utilizados en la presente invención son: Na/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Li/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ca/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10% de contenido en metal) que comprenden una combinación formada entre un hidróxido metálico (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub> y Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O) y alúmina (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Los catalizadores básicos homogéneos utilizados son: NaOH y KOH con una pureza del 99%, NaOCH<sub>3</sub> y KOCH<sub>3</sub> en forma de disoluciones en metanol (32%).

En la reacción de transesterificación se puede utilizar tanto reactores agitados  
5 trabajando en discontinuo como en continuo bien sea tipo agitado o lecho fijo. En el caso de trabajar en régimen discontinuo, el reactor agitado se carga con el aceite de Jojoba, el alcohol y el catalizador y se procede a realizar la reacción de transesterificación.

10 En el caso de utilizar reactores agitados pero trabajando en continuo, la vasija del reactor se carga inicialmente con la mezcla de alcohol y el catalizador y una vez se alcanzan las condiciones de trabajo de la reacción se comienza a alimentar el aceite con el caudal requerido. Si se emplea un reactor tipo lecho fijo se carga el catalizador en el reactor y una vez que el lecho catalítico  
15 alcance las condiciones de trabajo de presión y temperatura se hace pasar la mezcla aceite-alcohol con el caudal requerido.

La reacción se lleva a cabo en un rango de temperatura comprendido entre 60 y 95°C (dependiendo del alcohol y del sistema catalítico utilizado),  
20 utilizando una relación molar aceite:alcohol comprendido entre 1:1 y 1:6 preferiblemente (1:1-1:4.5), siendo la cantidad de catalizador utilizada de entre el 5 y 7%, para catalizadores heterogéneos y enzimáticos y de entre 0.5 y 1.5% para catalizadores homogéneos, con respecto al peso total de reactivos. La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica, con una  
25 velocidad de agitación de entre 300 a 700 rpm y un tiempo de reacción de entre 3 y 10h.

Al terminar la reacción, después de eliminar catalizador y el alcohol en exceso, se procede a la purificación de alcoholes.

30

Los alcoholes y ésteres presentes en el medio de reacción se someten a un proceso de separación. Como se ha mencionado anteriormente, la

separación de los productos transtesterificados se puede llevar a cabo mediante cromatografía flash en columna y su posterior fraccionamiento de la mezcla de alcoholes o por un fraccionamiento directo por recristalización. La mezcla de alcoholes alifáticos obtenidos a partir de aceite de jojoba, contienen entre 18 a 24 átomos de carbono con la siguiente composición cuantitativa:

	9-octadecenol	C <sub>18:1</sub>	0-1%
	11-eicosenol	C <sub>20:1</sub>	36-40%
10	13-docosenol	C <sub>22:1</sub>	43-49%
	15-tetracosenol	C <sub>24:1</sub>	9-10%

La mezcla de alcoholes obtenida por cromatografía flash en columna se fracciona por cristalización criogénica en sistemas de disolventes. El procedimiento seguido es el siguiente: una cantidad determinada de disolvente polar como por ejemplo éter etílico, acetona, tetrahidrofurano, diclorometano, acetato de etilo, metanol o etanol, es añadida en caliente a la mezcla de alcoholes obtenida por columna. Se somete a agitación y tras 10 minutos se añade un disolvente apolar tal como hexano, pentano u heptano. La concentración de la mezcla de alcoholes, usualmente es de 8 hasta 20 y, preferiblemente de 12 hasta 15% en peso en un sistema de disolventes, que puede ser en forma pura o en forma de mezcla de disolventes apolar:polar. La proporción de disolvente apolar/polar es de 1 hasta 8 y, preferentemente, de 2 hasta 4. La solución formada, se deja a cristalizar a una temperatura comprendida entre -25 °C y -15 °C, preferentemente, entre -18 y -20 °C durante 24h. El sólido blanco obtenido se separa por filtración utilizando un embudo Büchner, que ha sido previamente enfriado y se lava con un disolvente apolar a baja temperatura (se usa el hexano en la mayoría de los casos); se elimina el disolvente bajo presión reducida para dar lugar a la primera fracción sólida que contiene el alcohol, C<sub>24:1</sub>. Las aguas madres resultantes se concentran, se recicla recristalizándose de la misma manera que la anterior, la única diferencia es que la concentración del soluto en el

sistema de disolventes es mayor en este caso que la primera recristalización. La fracción obtenida en la segunda recristalización es líquida y ésta enriquecida con los alcoholes; C<sub>22:1</sub> y C<sub>24:1</sub>. Las aguas madres finales se concentraron para dar lugar a una mezcla líquida de alcoholes; C<sub>18:1</sub>, C<sub>20:1</sub> y C<sub>22:1</sub>.

La mezcla cruda líquida de alcoholes, obtenida directamente por cromatografía en columna, o bien; las 3 fracciones obtenidas por cristalización criogénica de la misma, se pueden utilizar tal cual o reformulada para el tratamiento tópico de infecciones subdérmicas tales como infecciones por virus herpes y la administración transdérmica de agentes farmacológicos para el tratamiento de diversos trastornos.

La mayoría de las mezclas de alcoholes de cadena larga descritas en la bibliografía, son en forma de cera o sólidos de bajo punto de fusión. Sin embargo, en este procedimiento se han obtenido 3 diferentes mezclas resultando en una sólida y dos líquidas a temperatura ambiente. Esta característica hace que la mezcla de alcoholes de Jojoba sea fácilmente absorbida por la piel humana, al igual que en caso del aceite de Jojoba. A diferencia del aceite de Jojoba, estos alcoholes no requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica. Así por ejemplo la patente de US7435424, describe, que cuando se incluye un porcentaje de 5% a 10% de una composición que contiene producto derivado de aceite de Jojoba hidrolizado en formulación de productos cosméticos, repelente o productos pesticidas, aumenta la persistencia de dichos productos sobre la piel de animales o en el cabello. La utilización de alcoholes de Jojoba, no se limita a tratamiento tópico de infecciones subdérmicas; así por ejemplo la patente americana US5700453 describe su utilización junto con un gran número de compuestos en la formulación del lápiz labial, proporcionando menor sensación de sequedad y mayor durabilidad al mismo. Los alcoholes de Jojoba también se han empleado como excipiente en la patente US5750563 sobre el ácido kójico.

En esta invención, se ha descubierto que el uso de aceite de Jojoba como fuente de mezcla de alcoholes alifáticos ofrece numerosas ventajas frente al uso de otras materias primas, como son la cera de abejas o la caña de azúcar. Por ejemplo, existen factores asociados a la pureza de cera abeja o de caña de azúcar que son difíciles de controlar, y por lo tanto resulta difícil obtener una fuente fiable de que cumpla los requisitos para obtener un producto puro.

Además, los alcoholes obtenidos a partir de cera de abeja y de caña de azúcar son sólidos y requieren un portador o agente tensioactivo para facilitar la penetración transdérmica.

Mediante un diseño de experimentos se han obtenido las condiciones óptimas de operación para los procesos de esterificación y purificación que conducen a la obtención de alcoholes con mayor rendimiento y alto nivel de pureza. Estos parámetros operativos son: el sistema catalítico utilizado, su porcentaje, el alcohol utilizado en el proceso de transesterificación, el rango de la temperatura, el régimen de recristalización y el régimen de filtración de los sólidos.

Este procesos, después de la separación de los alcoholes alifáticos monoinsaturados de Jojoba, permite obtener como subproducto una mezcla de esteres monoalquílicos de los ácidos grasos de Jojoba que tienen muchas aplicaciones como biodiesel y como productos biodegradables (dependiendo del alcohol empleado en la transesterificación). Estos esteres monoalquílicos, se han establecido cierto número de especificaciones cuya lista, límites y métodos forman parte de la norma de EN 14214 (2003) aplicable actualmente en Europa.

Todos los productos obtenidos en este procesos fueron identificados de forma cualitativa y cuantitativa mediante combinación de técnicas tales como espectrometría de infrarrojo, resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y Dept), espectrometría de masas y cromatografía de gases.



**Modo de realización de la invención**

La presente invención se hará más clara a partir de la consideración de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar adicionalmente los principios de la invención y no pretenden, de ninguna manera, ser limitativos de su alcance.

Como materia de partida en esta invención se emplea el aceite de Jojoba con las propiedades que se recoge en la Tabla 1.

**Tabla 1:** propiedades y composición del aceite de Jojoba

Propiedades					
Viscosidad (mm <sup>2</sup> /s)		26.6			
Índice de yodo (I <sub>2</sub> /100g)		83.00			
Estabilidad a la oxidación (h)		41.30			
CFPP (°C)		10.00			
Acidez (mg/g)		0.36			
Humedad (%)		0.03			
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )		0.86			
Composición					
Ésteres	%	Acoholes	%	Ácidos	%
C34-36	0.2	C20:1	43.8	C18:1	11.2
C38	6.6	C22:1	44.9	C20:1	71.3
C40	30.2	C24:1	8.9	C22:1	13.6
C42	50.9				
C44	9.0				
C46-50	0.9				

En los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5, se muestran la influencia del sistema catalítico y del rendimiento del mismo empleado en la transesterificación de aceite de Jojoba. El alcohol empleado en este proceso es 1-butanol.

### Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de especie fúngica *Mucor miehi*, inmovilizada en resina de intercambio aniónico, con un diámetro medio de poro de 176 Å, una superficie específica de 60 m<sup>2</sup>/g y una actividad de 60 BIUS.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración inicial de catalizador enzimático del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación es de 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 77%.

### Ejemplo 2

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de la especie fúngica *Candida antarctica*, inmovilizada en resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica de 95 m<sup>2</sup>/g y una actividad de 7000 PLUS/g.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador enzimático del 5% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 81%.

### Ejemplo 3

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico enzimático obtenido a partir de especie fúngica *Candida Antarctica* inmovilizada en resina acrílica macroporosa con un diámetro medio de poro de 210Å, una superficie específica de 67 m<sup>2</sup>/g y una actividad de 7800 PLUS/g.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introducen en el reactor el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, siendo la concentración inicial de catalizador del 5% en peso. La temperatura de  
5 reacción se mantuvo en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 72%.

#### Ejemplo 4

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico heterogéneo  
10 (K/( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador del 5% en peso. La temperatura de  
15 reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 82%.

#### Ejemplo 5

En este ejemplo se muestra la influencia del sistema catalítico homogéneo  
20 (NaOCH<sub>3</sub>).

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 250 ml de capacidad, provisto de un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el alcohol en una relación molar 1:3, con una concentración de inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de  
25 reacción se mantiene en 70°C y la velocidad de agitación en 700 r.p.m. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 84%.

#### Ejemplo 6

En este ejemplo se muestra la influencia de la temperatura de reacción. Se  
30 repitió el ejemplo 2, con el mismo catalizador e idénticas condiciones de operación, salvo la temperatura de reacción, que se mantuvo en 78°C. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 89%.

Ejemplo 7

En este ejemplo se muestra la influencia de la concentración inicial de catalizador. Se realiza la reacción con el mismo sistema catalítico y las mismas condiciones descritas en el ejemplo 6 salvo la concentración inicial de catalizador que se fijó en 7 % en peso. Después de 10 horas de reacción la conversión del aceite fue del 91%.

Ejemplo 8

En este ejemplo se muestra la influencia de la relación molar alcohol:aceite. Se realiza la reacción con el mismo catalizador y condiciones de reacción del ejemplo 7, salvo que la relación molar alcohol/aceite, que se fijó en 6. Después de 10 horas de reacción, la conversión de ácido fue del 93%.

Ejemplo 9

En un lecho de capacidad extensible, con un diámetro de 1,6 cm y una altura de 6 cm, provisto de una camisa para termostatar la operación, se introducen 4,5 g de enzima inmovilizada. A través del mismo se hace circular una mezcla de aceite y alcohol en una relación molar 1:3 a un caudal de 1ml/min. El catalizador enzimático empleado es el obtenido a partir de la especie fúngica *Candida antarctica*, inmovilizada en resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica de 95 m<sup>2</sup>/g y una actividad de 7000 PLUS/g. La temperatura de reacción se mantuvo en 70°C. El tiempo de residencia medio fue de 1,3 horas y la conversión del ácido fue del 18%.

En los ejemplos 10, 11 y 12, como comparación, se muestra la influencia de la complejidad de la cadena del alcohol empleado como agente de transesterificación. El catalizador empleado es obtenido a partir de la especie fúngica *Candida Antarctica*, inmovilizada en una resina acrílica macroporosa, con un diámetro medio de poro de 180 Å, una superficie específica 95 m<sup>2</sup>/g. y una actividad de 7000 PLUG/g.

#### Ejemplo 10

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es metanol y la temperatura de reacción es de 60°C. Después de 10 horas de reacción, la conversión de  
5    aceite fue del 95%.

#### Ejemplo 11

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, con salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es etanol. Después de  
10    10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 89 %.

#### Ejemplo 12

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el alcohol empleado en la transesterificación es octanol. Después de 10  
15    horas de reacción, la conversión de aceite fue del 84%.

En los ejemplos 13 y 14, se emplea el aceite de Jojoba en forma de dos fracciones sólidas y líquidas obtenidas mediante un proceso de criogenización controlado a temperaturas entre 6 y 10°C y tiempo de operación entre 1h y  
20    36h. Dichas fracciones tienen diferentes composiciones y propiedades. En la Tabla 2 se recoge las propiedades de la fracción líquida y sólida.

**Tabla 2:** Propiedades de la fracción sólida y líquida

	Fracción líquida	Fracción sólida
Viscosidad (cSt)	24,6	27,9
Índice de Iodo ( $I_2/100g$ )	85	82
Estabilidad a la oxidación (h)	60,6	34,4
CFPP (°C)	8	10
Acidez (mg/g)	0,295	0,298
Humedad (%)	0,03	0,03
Densidad ( $g/cm^3$ )	0,8616	0,8620

Ejemplo 13

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el aceite empleado en la transesterificación es una fracción líquida del aceite de Jojoba obtenida mediante un proceso criogénico controlado. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 93%. A diferencia del ejemplo 8, las proporciones de los alcoholes obtenidos en este ejemplo son:  $C_{18:1}$ :0.8% ,  $C_{20:1}$ :51.2% ;  $C_{22:1}$ :41.5% y  $C_{24:1}$ :6.3%.

Ejemplo 14

La reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones del ejemplo 8, salvo que el aceite empleado en la transesterificación es una fracción sólida del aceite de Jojoba obtenida mediante un proceso criogénico controlado. Después de 10 horas de reacción, la conversión de aceite fue del 92.5%. A diferencia del ejemplo 8, las proporciones de los alcoholes obtenidos en este ejemplo son:  $C_{20}$ :31.4%;  $C_{22}$ :53.3% y  $C_{24}$ :15.3%.

Separación de alcoholes y ésteres alquílicos de Jojoba de la mezcla transesterificada utilizando cromatografía flash en columna de gel de sílice.

Ejemplo 15

La separación de los productos de reacción de transesterificación se ha llevado a cabo por cromatografía flash en columna sobre gel de sílice (gel de

sílice 60, MERCK 230-400 mesh), utilizando como eluyente una mezcla de hexano/acetato de etilo en proporción 95:5.  $R_f(\text{Alcoholes}) = 0.33$  y  $R_f(\text{Esteres}) = 0.52$ .

Los alcoholes y esteres alquílicos aislados se han identificado atendiendo a sus datos espectroscópicos y/o analíticos.

En la Tabla 3, se muestra los porcentajes de alcoholes y esteres alquílicos obtenidos usando diferentes alcoholes en el proceso de transesterificación del aceite de Jojoba

10

**Tabla 3**

Alcohol utilizado en la transesterificación	Porcentaje de alcoholes (% m/m)	Porcentaje de esteres (% m/m)
Metanol (ejemplo 10)	44.32%	44.9%
Etanol (ejemplo 11)	41.4%	44.0%
Butanol (ejemplo 8)	43.4%	49.9%
Octanol (ejemplo 12)	39.2%	52.2%

15

Fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida en el ejemplo 15 por Cristalización criogénica utilizando un sistema de hexano/Éter etílico en proporción 3:1.

#### Ejemplo 16

Se sometió la mezcla de alcoholes obtenida en el ejemplo 15, a fraccionamiento por cristalización. Se disolvieron 50 g de la mezcla, que contiene 4 alcoholes ( $C_{18:1}$ ,  $C_{20:1}$ ,  $C_{22:1}$  y  $C_{24:1}$ ), en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. La precipitación fue provocada por el enfriamiento de la mezcla en un baño termostático, a -20 °C durante 24 horas. La solución se filtró utilizando un embudo Büchner. El sólido blanco se lavó con hexano previamente enfriado y se secó bajo presión reducida para dar lugar a 4.2 g del alcohol  $C_{24:1}$ . Las aguas madres

combinadas se concentraron y se sometieron a la segunda recrystalización. En la segunda recrystalización se obtienen 21.5 g de una mezcla de alcoholes;  $C_{22:1}$  y  $C_{24:1}$  en proporción 15:1. Las aguas madres resultantes se concentraron para dar lugar 22.3g de una mezcla enriquecida con los  
 5 alcoholes,  $C_{18:1}$ ,  $C_{20:1}$  y  $C_{22:1}$  en proporción 0.2:15:2.

Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con 1-butanol, por cristalización criogénica usando sistemas de disolventes alternativos en diferentes proporciones, sin pasar la mezcla por columna.

10

Diferentes disolventes fueron investigados durante la purificación de alcoholes alifáticos de aceite de Jojoba transesterificado con 1-butanol. El método de recrystalización seguido fue el descrito anteriormente. Ocho sistemas de diferentes disolventes fueron utilizados durante el proceso de  
 15 recrystalización de los alcoholes alifáticos. Estos sistemas están compuestos por disolventes puros o mezcla de los mismos: hexano puro; hexano/éter etílico; hexano/acetato de etilo; hexano/diclorometano; hexano/metanol; hexano/etanol; pentano puro y pentano/éter etílico.

20 Las cantidades de alcoholes obtenidas y sus rendimientos a partir de 100 g del producto en bruto para cada sistema de disolvente utilizado en la recrystalización se muestran en la Tabla 4.



Tabla 4

Sistema de disolventes	Proporción	Cantidad alcoholes (g)	Rendimiento (%) y la proporción de cada alcohol
Hexano/ Éter etílico	1:1	36.2	88% (C <sub>18</sub> :0.5; C <sub>20</sub> :42.2; C <sub>22</sub> :48.2; C <sub>24</sub> :9.1)
Hexano/ Éter etílico	2:1	39.6	91% (C <sub>18</sub> :0.6; C <sub>20</sub> :43.2; C <sub>22</sub> :46.9; C <sub>24</sub> :9.3)
Hexano/ Éter etílico	3:1	48.9	98% (C <sub>18</sub> :0.8; C <sub>20</sub> :37.3; C <sub>22</sub> :52.0; C <sub>24</sub> :9.9)
Hexano puro		41.8	93% (C <sub>18</sub> :0.8; C <sub>20</sub> :37.1; C <sub>22</sub> :51.0; C <sub>24</sub> :11.0)
Hexano/ Acetato de etilo	3:1	27.8	84% (C <sub>18</sub> :0.1; C <sub>20</sub> :30.9; C <sub>22</sub> :56.0; C <sub>24</sub> :13.0)
Hexano/ diclorometano	3:1	28.6	81% (C <sub>18</sub> :0.2; C <sub>20</sub> :43.8; C <sub>22</sub> :44.0; C <sub>24</sub> :12.0)
Hexano/ Etanol	3:1	31.2	83% (C <sub>18</sub> :0.0; C <sub>20</sub> :39.0; C <sub>22</sub> :48.0; C <sub>24</sub> :13.0)
Hexano/ metanol	3:1	29.8	84% (C <sub>18</sub> :0.0; C <sub>20</sub> :40.0; C <sub>22</sub> :48.0; C <sub>24</sub> :12.0)
Pentano/ éter etílico	3:1	47.3	97% (C <sub>18</sub> :0.6; C <sub>20</sub> :37.7; C <sub>22</sub> :51.2; C <sub>24</sub> :10.5)
Pentano puro		43.1	96% (C <sub>18</sub> :0.6; C <sub>20</sub> :37.4; C <sub>22</sub> :51.0; C <sub>24</sub> :11.0)
Éter etílico puro		35.7	96% (C <sub>18</sub> :0.0; C <sub>20</sub> :36.0; C <sub>22</sub> :50.0; C <sub>24</sub> :14.0)

*En resumen*

El uso de la mezcla de disolventes constituida por hexano:éter etílico en proporción 3:1 proporcionó el mejor resultado, obteniéndose el 97% de alcoholes existentes en el aceite de Jojoba tras las 2 etapas de recristalizaciones.

*Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con metanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1*

Ejemplo17

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 10, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo

Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar lugar a 21g de una mezcla sólida de alcoholes  $C_{22:1}$  y  $C_{24:1}$  en proporción 5.8:1. a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron y se sometieron a dos recrystalizaciones  
 5 siguiendo el mismo procedimiento. En la segunda recrystalización se obtienen 13.3 g de una mezcla de alcoholes  $C_{20:1}$ ,  $C_{22:1}$  y  $C_{24:1}$  en proporción 5.4:10:1, mientras que el tercera se obtienen 7.5 g de una mezcla enriquecida con alcoholes  $C_{18:1}$ ,  $C_{20:1}$  y  $C_{22:1}$  en proporción 0.1:5.2:2. Las aguas madres resultantes de la tercera cristalización se concentraron para dar lugar a una  
 10 mezcla de esteres metílicos de ácidos grasos de Jojoba que se pueden utilizar como carburante diesel.

*Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con etanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1*  
 15

### Ejemplo 18

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 11, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en  
 20 caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano empleando un vaso de precipitados. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar  
 25 lugar a 18.5 gr. de una fracción de alcoholes, sólida a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron, y de la misma manera se vuelve a recrystalizar 2 veces más. En la segunda recrystalización se obtienen 8.5 g de una mezcla de alcoholes  $C_{20:1}$ ,  $C_{22:1}$  y  $C_{24:1}$ , mientras que el tercera se obtienen 3.6 g de una mezcla enriquecida con solo 2 alcoholes  $C_{20:1}$  y  $C_{22:1}$ .  
 30 Las aguas madres resultantes de la tercera cristalización se concentraron para dar lugar a una mezcla ésteres etílicos de ácidos grasos de Jojoba que se pueden utiliza carburante diesel.

*Separación de alcoholes y esteres de Jojoba, de la mezcla transesterificada con octanol, por cristalización criogénica usando un sistema hexano:éter etílico en proporción 3:1*

#### 5 Ejemplo 19

Se disolvieron 100 g del producto de la transesterificación resultante en el ejemplo 12, que contiene alcoholes y ésteres, en 200 ml de éter etílico en caliente y se diluyó posteriormente con 800 ml de hexano empleando un vaso de precipitados. La mezcla se mantuvo a 30 °C y con agitación vigorosa  
 10 durante 10 min. Se deja en reposo a -20 °C durante 24 h. Aparece un sólido que se filtra usando un embudo Büchner y se lava con hexano, ambos previamente enfriados. El disolvente se eliminó a presión reducida para dar lugar a 18.2 g de una fracción de alcoholes, sólida a temperatura ambiente. Las aguas madres se concentraron, y de la misma manera se vuelve a  
 15 recristalizar 2 veces más. En la segunda recristalización se obtienen 8.3 g de una mezcla de alcoholes C<sub>20:1</sub>, C<sub>22:1</sub> y C<sub>24:1</sub>, mientras que en la tercera se obtienen 4.9 g de una mezcla enriquecida con solo 2 alcoholes, C<sub>20:1</sub> y C<sub>22:1</sub> en proporción. Las aguas madres resultantes de la tercera recristalización se concentraron para dar lugar a una mezcla esteres alquílicos de ácidos grasos  
 20 de Jojoba que se pueden utilizar como carburante diesel.

#### *En resumen*

El mejor resultado de la cristalización se ha obtenido, utilizando el producto resultante de la transesterificación con 1-butanol, obteniéndose más del 97%  
 25 de alcoholes con una pureza del 99%.

El contenido de alcoholes alifáticos obtenidos varia mucho dependiendo del sistema de disolventes utilizado en la cristalización, de la concentración del soluto y también del alcohol utilizado en la transesterificación.

30 En general, el contenido de alcoholes alifáticos obtenidos durante la recristalización resulta mayor cuando se emplea el alcohol butílico como reactivo en la transesterificación, debido a que los esteres butílicos tienen un

punto de fusión menor comparando con los esteres metílicos o etílicos. En el caso de la transesterificación con octanol, la conversión del aceite es bajo comparado con la transesterificación con los otros alcoholes, por lo que se obtiene con menor rendimiento las mezclas de alcoholes.

5

### **Descripción de las figuras**

La figura 1 muestra un diagrama para la obtención integrado de alcoholes de Jojoba y esteres monoalquílicos a partir de aceite de Jojoba.

En la figura 2 se muestra el proceso de cristalización.

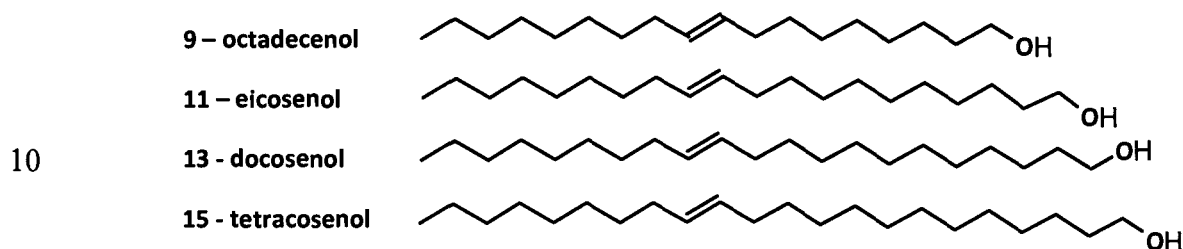
- 10 La figura 3 muestra el cromatograma de gases: a) aceite de Jojoba; b) producto de la reacción de transesterificación y c) alcoholes aislados de Jojoba.

La figura 4 muestra la estructura y los datos espectrales ( $^1\text{H}$ -RMN) de la mezcla de alcoholes de Jojoba.

- 15 En la figura 5 se muestra el espectro de infrarrojo de la mezcla de alcoholes.

**REIVINDICACIONES**

1. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes monoinsaturados de Jojoba de entre 18 y 24 átomos de carbono de fórmula general (II) y ésteres monoalquílicos a partir de aceite de jojoba que comprende:



(II)

- a) Transesterificación catalítica de aceite de jojoba con alcoholes de bajo y medio peso molecular para obtener una mezcla de los correspondientes alcoholes alifáticos primarios monoinsaturados y ésteres de ácidos grasos de jojoba.
- b) Separación y fraccionamiento de los alcoholes de los ésteres mediante cromatografía flash en columna y el posterior fraccionamiento de la mezcla de alcoholes obtenida mediante cristalización criogénica o bien, mediante la separación directa de los alcoholes y ésteres resultante de la reacción de transesterificación por cristalización fraccionada. En ambos casos se utiliza un sistema de disolventes apolar/polar para la recrystalización de los alcoholes.
2. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el aceite de jojoba está en forma de fracción sólida o líquida obtenidas mediante un proceso de criogenización controlada.

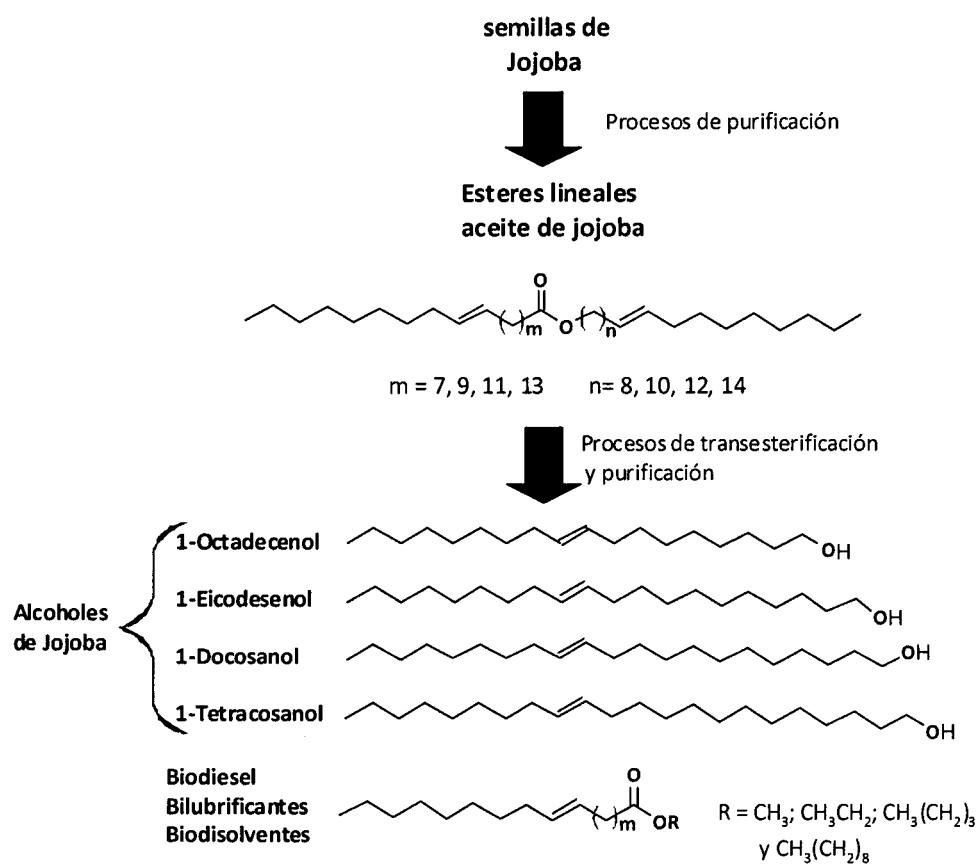
3. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el catalizador es un catalizador básico homogéneo o heterogéneo.
- 5 4. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el catalizador es una enzima.
- 10 5. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 4, donde el catalizador enzimático tiene un diámetro de poro entre 50 y 400 Å, y una superficie específica entre 10 y 150 m<sup>2</sup>/gr.
- 15 6. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde la reacción de transesterificación se realiza a una temperatura entre 60 y 95°C, con una concentración de catalizador entre 0,5 y 7% y un tiempo de reacción que varía entre 3 y 10 horas.
- 20 7. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, caracterizado porque la reacción de transesterificación se realiza a una relación molar aceite:alcohol entre 1:1 y 1:6.
- 25 8. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el alcohol empleado en la transesterificación es metanol, etanol, butanol u octanol.
- 30 9. Proceso integrado para la producción de diferentes mezclas enriquecidas en diferentes alcoholes, según reivindicación 1, donde el sistema de disolventes utilizado para la separación por cristalización se elige entre el grupo formado por: acetona, éter etílico, cloroformo, hexano, heptano, pentano, acetato de etilo, metanol, etanol o la mezcla de los mismos.

10. Mezclas enriquecidas en diferentes proporciones de alcoholes y diferentes estados a temperatura ambiente obtenibles mediante el procedimiento reivindicado

5

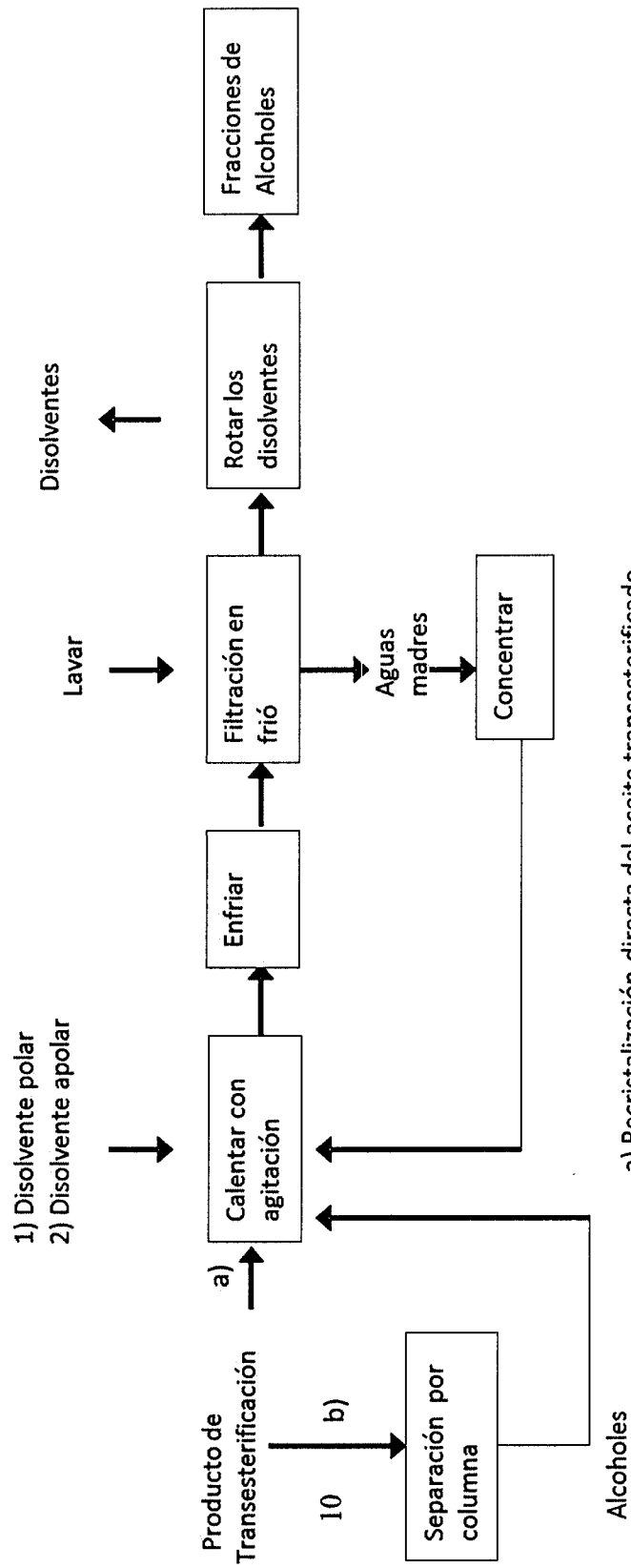
11. Mezclas enriquecidas en diferentes proporciones de alcoholes y en diferentes estados, a temperatura ambiente, según reivindicación 10, que comprenden:

- a) Primera fracción sólida que contiene 15-tetracosenol
- 10      b) Segunda fracción líquida que contiene 13-docosenol y 15-tetracosenol, siendo 13-docosenol el mayoritario.
- c) Tercera fracción líquida que contiene 9-octadecenol, 11-eicosenol y 13-docosenol, siendo 11-eicosenol el mayoritario



**Figura 1**

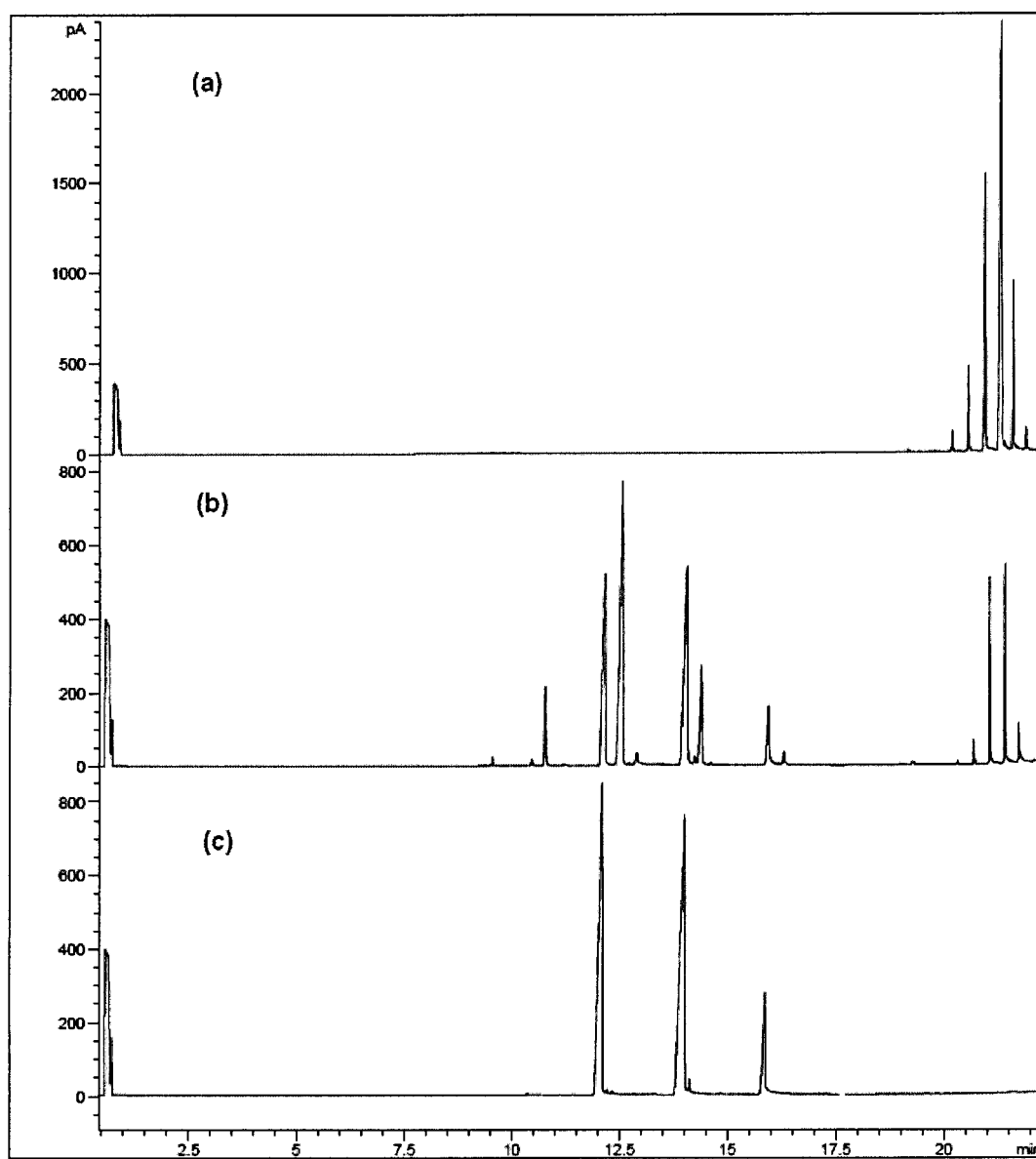




a) Recristalización directa del aceite transesterificado

b) Recristalización fraccionada de alcoholes después de la separación por columna.

Figura 2



**Figura 3**

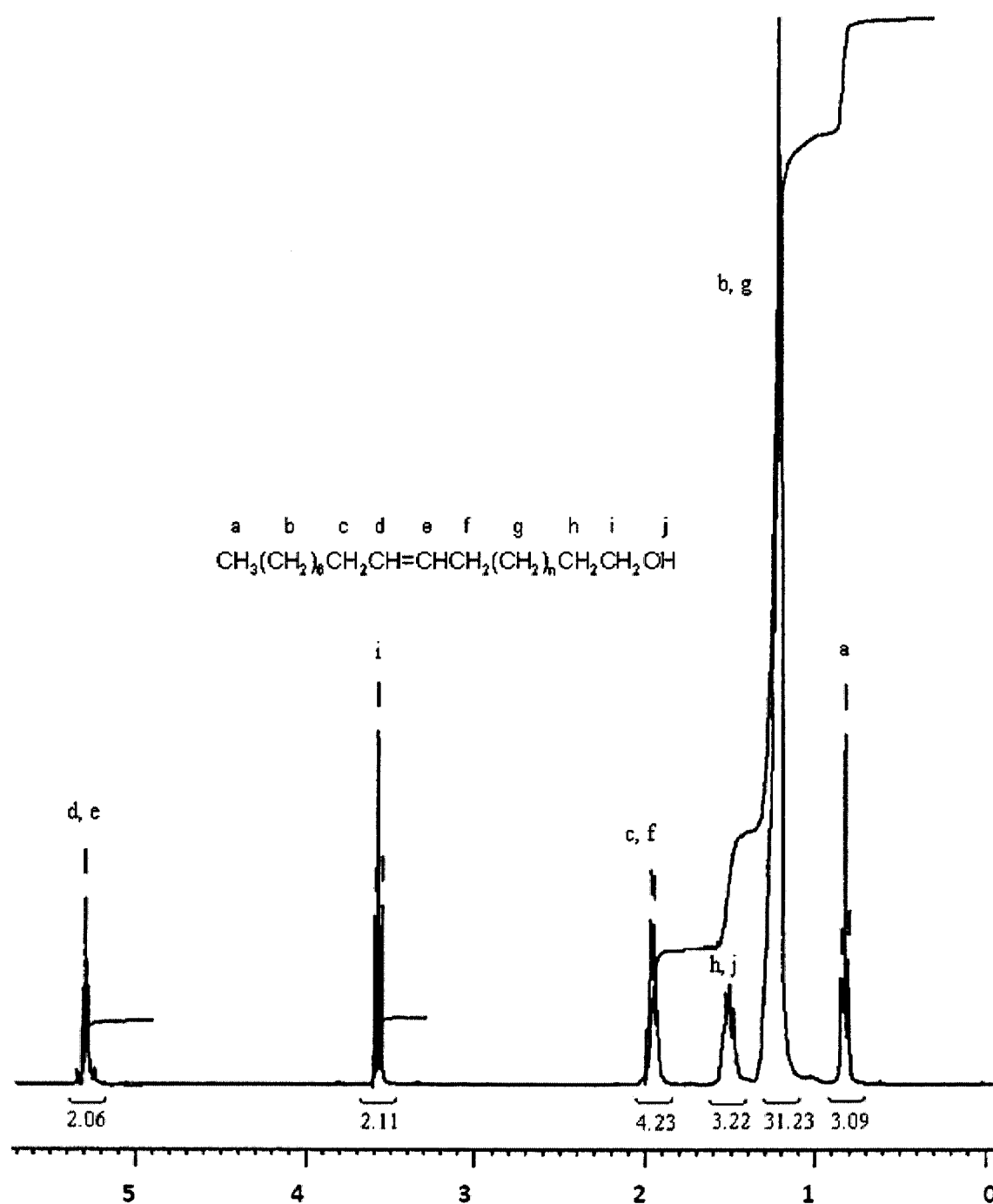


Figura 4

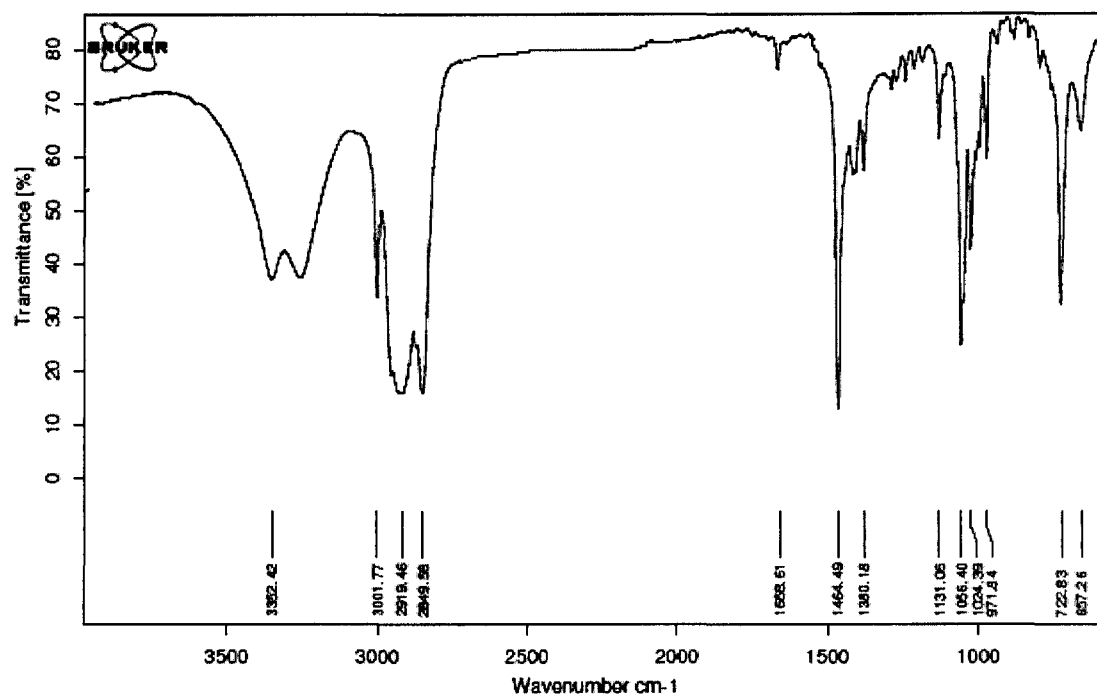


Figura 5



- ②① N.º solicitud: 201300261  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 15.03.2013  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CANOIRA, L. et al. "Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel". Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, N. 1, páginas 76–81. Ver Resumen, Apartado 2, Tabla 1.	1-3,6-11
A	US 5968530 (ARQUETTE DEMETRIOS JAMES G) 19.10.1999, columna 2, línea 14 – columna 4, línea 35; columna 8, líneas 49-65; ejemplo 1.	1-11
A	US 6703052 B2 (VERBISCAR, A. J.) 09.03.2004, columna 4, líneas 14-67; columna 5, líneas 43-64.	1-11
A	BOUAID, A. et al. "Optimization of Biodiesel Production from Jojoba Oil". Process Safety and Environmental Protection, 2007, Vol. 85, N. 5, páginas 378-382. Ver Resumen, página 379, Procedure.	1-11
A	WO 03003833 A1 (INT FLORA TECHNOLOGIES LTD) 16.01.2003, página 8, línea 9 – página 11, líneas 12.	1-11

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
25.09.2013

Examinador  
N. Martín Laso

Página  
1/4

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07C33/025** (2006.01)**C07C69/52** (2006.01)**C07C67/03** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.09.2013

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 4,5

**SI**

Reivindicaciones 1-3, 6-11

**NO****Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 4,5

**SI**

Reivindicaciones 1-3, 6-11

**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CANOIRA, L. et al. "Biodiesel from Jojoba oil-wax: Transesterification with methanol and properties as a fuel". Biomass and Bioenergy, 2006, Vol. 30, N. 1, páginas 76–81.	2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La solicitud se refiere un procedimiento para la preparación de mezclas enriquecidas en alcoholes grasos (octadecenol, eicosenol, docosenol y tetracosenol) y ésteres monoalquílicos, mediante reacción de transesterificación del aceite de jojoba con alcoholes de bajo peso molecular.

El documento D01 divulga un procedimiento de transesterificación de aceite de jojoba con metanol en el que se obtienen una mezcla de alcoholes grasos (cis-9-octadecen-1-ol, cis-11-eicosen-1-ol, cis-13-docosen-1-ol, trans-13-docosen-1-ol y 15-tetracosen-1-ol) junto a ésteres metílicos de distintos ácidos grasos presentes en el aceite. La reacción de transesterificación puede realizarse mediante catálisis ácida en presencia de cloruro de acetilo o bien mediante catálisis básica utilizando metóxido sódico como catalizador. La reacción procede calentando la mezcla del aceite de jojoba con el metanol en presencia del catalizador a 65°C durante 4 horas. La relación molar del aceite-metanol es de 1-4 en el caso de la catálisis básica. La separación de los alcoholes de la mezcla de reacción se realiza mediante enfriamiento de la mezcla a -18°C, filtración de la parte solidificada y calentamiento de la mezcla restante hasta temperatura ambiente, con lo que se obtiene un aceite formado por varios alcoholes y una parte sólida enriquecida en los alcoholes eicosenol y docosenol (Resumen, Apartado 2, tabla 1).

La invención definida en las reivindicaciones 1-3 y 6-11 de la solicitud carecen de novedad al encontrarse divulgada en el documento D01 (Art. 6.1. LP 11/1986).

Sin embargo, no se ha encontrado en el estado de la técnica documentos que divulguen o dirijan al experto en la materia hacia un procedimiento de transesterificación de aceite de jojoba para la obtención de mezclas de alcoholes grasos como los recogidos en la reivindicación 1 de la solicitud en los que la reacción se realice en presencia de un sistema catalizador enzimático, lo que conlleva una mejora en la separación de los productos resultantes de la reacción.

Por lo tanto, la invención recogida en las reivindicaciones 4 y 5 de la solicitud es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).





J. Aracil, M. Martínez, N. El-Boulifi, **M. Sanchez**, M.Serrano.

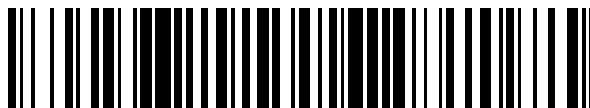
*“Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para uso como combustible”*

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 265**

21 Número de solicitud: 201201085

51 Int. Cl.:

**C07C 67/02** (2006.01)

**C10L 1/02** (2006.01)

**B01J 14/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

**30.10.2012**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**30.04.2014**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**09.12.2014**

Fecha de la concesión:

**19.01.2015**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**26.01.2015**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
(100.0%)**

**Avda. Séneca, 2  
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ARACIL MIRA, José;  
MARTÍNEZ RODRÍGUEZ, Mercedes;  
EL BOULIFI, Nourdeddin;  
SÁNCHEZ RODRÍGUEZ, Marcos y  
SERRANO MARTÍNEZ, Marta**

74 Agente/Representante:

**PLUMET ORTEGA, Joaquín**

54 Título: **Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para uso como combustible**

57 Resumen:

Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para su uso como combustible.

En la presente invención se refiere a una mejora del procedimiento de la etapa de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular, mediante lavado con disolución cítrica, para su uso como combustible aumentando la estabilidad a la oxidación y disminuyendo el volumen de agua de lavado. Por otra parte, estudió el efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel en de presencia de metales. Finalmente, se corroboró que, el hecho de utilizar como agente de lavado la disolución cítrica no interfiere en el resto de las propiedades que conforman la EN 14214, exceptuando la acidez que se ve ligeramente incrementada.

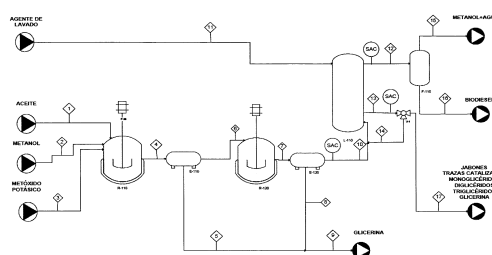


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso con lavado en columna en contracorriente

ES 2 458 265 B2

## DESCRIPCIÓN

Purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con disolución cítrica para su uso como combustible.

5

### Sector de la técnica

La presente invención trata sobre el procedimiento de obtención de combustibles, que comprende ésteres metílicos, etílicos, propílicos y butílicos, a partir de aceites vegetales caracterizándose dicho procedimiento porque comprende la transesterificación en presencia de un catalizador básico y un sistema para la purificación de la fase de ésteres alcohólicos. Esta purificación se realiza mediante lavado con una solución cítrica tanto en tanque como en columna. Respecto al lavado con agua, este procedimiento permite, por un lado, disminuir a la mitad el volumen de agente de lavado, y por otro lado, dado el carácter antioxidante y quelatante del ácido cítrico, es posible aumentar la estabilidad a la oxidación del biodiesel así como la resistencia a la oxidación en presencia de metales, tales como el cobre.

20

### Estado de la técnica

La transesterificación de aceites vegetales o grasas animales ha sido ampliamente descrita y es actualmente un procedimiento común para la obtención industrial de ésteres alcohólicos de ácidos grasos para su uso como combustible.

25

Una de las limitaciones del uso de biodiesel como combustible es su baja estabilidad a la oxidación comparada con el diesel. Esta propiedad depende principalmente de la materia prima empleada. La oxidación del biodiesel da lugar a la formación de subproductos como ácidos corrosivos y biopolímeros, que empeoran el funcionamiento del motor.

30

Los ácidos grasos que contienen insaturaciones son más propensos a sufrir oxidación, y esta tendencia aumenta con el número de insaturaciones. Así, el biodiesel obtenido a partir del aceite de soja, que cuenta con una proporción relativamente elevada de grasas mono y poliinsaturadas, se oxida con mayor rapidez que el biodiesel derivado del aceite de palma, cuyo contenido principal se basa en grasas saturadas.

35

Otros factores que determinan la estabilidad a la oxidación del biodiesel son las condiciones de almacenamiento del mismo (temperatura, presencia de oxígeno, exposición a la luz, etc) y la presencia de sustancias anti y pro-oxidantes. Dentro de las sustancias pro-oxidantes, se encuentran los metales, que ejercen de catalizadores de la oxidación. El cobre es uno de los metales cuya actividad catalítica pro-oxidante es más fuerte y actúa con mayor rapidez en la oxidación del biodiesel.

Para aumentar por tanto la estabilidad a la oxidación se recurre al uso de sustancias antioxidantes, que pueden ser de origen sintético o natural. Dentro de los antioxidantes sintéticos más empleados se encuentran los compuestos fenólicos, tales como terc- butilhidroquinona (TBHQ), butilhidroxianisol (BHA), ésteres del ácido gálico, pirogallol, etc. Por su parte, los antioxidantes naturales más estudiados son los tocoferoles, ácido ascórbico, carotenoides, ácidos orgánicos, etc. La efectividad de los antioxidantes naturales es menor si se compara con antioxidantes sintéticos. El uso de antioxidantes tanto sintéticos como naturales para aumentar la estabilidad del biodiesel ha sido ampliamente estudiado y pueden encontrarse numerosas publicaciones al respecto (US 2011/0067294 A1, Dunn R.O. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). Fuel Processing Technology 2005; 86: 1071-1085).

La presente invención, cuyo proceso se detalla en la siguiente sección, consiste en emplear una disolución cítrica para lavar la fase de ésteres alcohólicos en un tanque o en una columna ya sea a contracorriente o en paralelo. Respecto al lavado con agua, se consigue disminuir el volumen del agente de lavado y dado el carácter antioxidante del ácido cítrico, el biodiesel resultante muestra mayor estabilidad a la oxidación, medida según el método Rancimat, descrito en la norma europea EN 141214. También se ha demostrado que el lavado de biodiesel procedente de aceite de colza con una disolución cítrica previene la oxidación en presencia de cobre. Este aumento en la estabilidad a la oxidación puede conllevar una reducción de la dosis de aditivos antioxidantes necesaria para el cumplimiento de la norma EN14214, que fija en 6 horas la estabilidad mínima requerida para el biodiesel. A su vez, el uso del cítrico no afecta de manera significativa a los demás parámetros de calidad especificados en la norma EN14214.

**Descripción de la invención**

En la presente invención se refiere a una mejora del procedimiento de la etapa de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos (Figuras 1 y 2), obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular, mediante lavado con disolución cítrica, para su uso como combustible aumentando la estabilidad a la oxidación y disminuyendo el volumen de agua de lavado. Por otra parte, estudió el efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel en de presencia de metales. Además, el hecho de utilizar como agente de lavado la disolución cítrica no interfiere en el resto de las propiedades que conforman la EN 14214, exceptuando la acidez que se ve ligeramente incrementada.

La transesterificación se lleva a cabo con metanol, etanol, propanol y butanol (corriente 2) a temperatura comprendida entre 18 y 90°C dependiendo del alcohol, en dos reactores tipo tanque agitado en serie (R-110 y R-120) con decantación intermedia (E-110 y E-120) de glicerina entre las mismas (corrientes 4 y 7), obteniendo un rendimiento en ésteres, en todos los casos, superior al 97%. El catalizador utilizado en la reacción de transesterificación puede ser metóxido potásico, metóxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido sódico, etilato sódico o etilato potásico en un porcentaje con respecto a los reactivos de entre 0,5-2% (corriente 3). Una vez que la reacción finaliza se procede al lavado del producto resultante. El lavado se realiza tanto con agua como con una disolución cítrica de concentración comprendida entre 0.5-3%, dependiendo del índice de acidez de la materia prima y de los jabones formados en el proceso de producción de ésteres alcohólicos. De esta forma se puede evaluar la diferencia obtenida en las propiedades finales del biocombustible.

El lavado se efectúa en un tanque agitado, o bien; en una columna en contracorriente o en paralelo. La temperatura de operación del lavado se encuentra dentro del rango 25-50°C. El producto lavado, si fuera necesario, se recircula hasta que el resultado de la prueba de jabones sea negativo. Es importante reseñar que la cantidad de agua destilada necesaria para el lavado del biodiesel es superior de la cantidad de disolución cítrica. Finalmente, se realiza una destilación flash (F-110) de los ésteres alcohólicos lavados (corriente 10) para eliminar el agua y el alcohol remanentes en el medio. Para que la destilación se considere correcta, el contenido en agua del biodiesel final (corriente 16) debe ser inferior o igual al 0,05 % en peso

Una vez que se han obtenido los ésteres alcohólicos lavados con agua y los lavados con la disolución cítrica se procede al análisis de sus propiedades más significativas. El procedimiento descrito se aplicó al biodiesel obtenido a partir de los aceites de soja, colza, palma y girasol alto oleico.

Se ha evaluado también la estabilidad del biodiesel procedente del aceite de colza frente a la oxidación en presencia de cobre. Los metales actúan como catalizadores de la auto-oxidación de los ésteres alcohólicos. Numerosas publicaciones han concluido que el cobre es uno de los metales cuyo efecto pro-oxidante es más fuerte. Los antioxidantes tanto sintéticos como naturales pueden inhibir la oxidación en presencia de metales. El ácido cítrico puede formar complejos con los iones metálicos, por lo tanto, su presencia aumenta la estabilidad a la oxidación de los ésteres alcohólicos en presencia de cobre.

#### **Modo de realización de la invención**

La presente invención se hará más clara a partir de la consideración de los siguientes ejemplos que se exponen para ilustrar adicionalmente los principios de la invención y no pretenden, de ninguna manera, ser limitativos de su alcance.

#### **Ejemplos**

Como materia prima en la presente invención se emplean los aceites de soja, colza, girasol alto oleico y palma cuyas propiedades y composición en ácidos grasos se muestran en la tabla 1. Sin embargo, cualquier otro aceite de origen vegetal y/o grasa animal podría dar resultados análogos a los que se describen a continuación.

**Tabla 1**

Propiedad	Soja	Colza	Girasol Alto Oleico	Palma
Acidez (mg KOH/g)	0,18	0,17	0,24	0,17
Índice de Yodo (gI <sub>2</sub> /100g)	134	104	91	56
Índice de peróxidos (meq/kg)	1,1	3,0	2,5	4,1
Estabilidad a la oxidación (h)	7	9	10	25
Composición (p/p. %)	Soja	Colza	Girasol Alto Oleico	Palma
Mirístico <i>C14:0</i>	0,3	0,1	0,0	2,5
Palmítico <i>C16:0</i>	10,9	5,1	3,5	40,8
Palmitoleico <i>C16:1</i>	0,0	0,0	0,1	0,0
Esteárico <i>C18:0</i>	3,2	2,1	3,1	3,6
Oleico <i>C18:1</i>	24,0	57,9	82,7	45,2
Linoleico <i>C18:2</i>	54,5	24,7	9,0	7,9
Linolénico <i>C18:3</i>	6,8	7,9	0,1	0,0
Aráquico <i>C20:0</i>	0,1	0,2	0,3	0,0
Gadoleico <i>C20:1</i>	0,0	1,0	0,3	0,0
Behénico <i>C22:0</i>	0,0	0,0	0,8	0,0
Erúxico <i>C22:1</i>	0,0	0,2	0,0	0,0
Lignocérico <i>C24:0</i>	0,0	0,0	0,2	0,0
Saturados	14,5	7,5	7,9	46,9
Monoinsaturados	24,0	59,1	83,1	45,2
Polininsaturados (2,3)	61,3	32,6	9,1	7,9

En los ejemplos 1 y 2, como comparación se muestran la influencia del agente usado en el lavado (agua y disolución cítrica) en las propiedades del biodiesel.

#### Ejemplo 1

En este ejemplo se muestra la preparación de ésteres alcohólicos de ácido graso a partir de triglicéridos del aceite de colza refinado, usando el agua como agente el lavado.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 2000 ml equipado con un sistema de agitación, con un control de temperatura y un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el metanol con una relación molar 1:6 y una concentración inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 60°C y la velocidad de agitación es de 600 r.p.m. El tiempo

total de la reacción es de 60 minutos con una decantación intermedia y otra al final de la reacción para la eliminación de la fase glicerol. A continuación, se procede al lavado de la fase metiléster para la eliminación de las impurezas con agua como agente de lavado en una columna en contracorriente. El volumen de agua necesario para la purificación del biodiesel es de 1,5 veces el volumen inicial. La conversión de los triglicéridos en esteres alquílicos, determinada mediante cromatografía de gases, es superior al 98,5%.

### Ejemplo 2

En este ejemplo se muestra la preparación de ésteres de ácido grasos a partir de triglicéridos del aceite de colza refinado, usando una disolución cítrica de como agente el lavado.

La reacción se lleva a cabo en un reactor de mezcla completa de 2000 ml equipado con un sistema de agitación, con un control de temperatura y un sistema de refrigerante de reflujo. Se introduce en el reactor, el aceite y el metanol en una relación molar 1:6 y una concentración inicial de catalizador del 1% en peso. La temperatura de reacción se mantiene en 60°C y la velocidad de agitación es de 600 r.p.m. El tiempo total de la reacción es de 60 minutos con una decantación intermedia y otra al final de la reacción para la eliminación de la fase glicerol. A continuación, se procede al lavado de la fase metiléster para la eliminación de las impurezas con una disolución c al 2% como agente de lavado en una columna en contracorriente. El volumen de la disolución cítrica necesario para la purificación del biodiesel es de 0,75 veces el volumen inicial. La conversión de los triglicéridos en esteres alquílicos, determinada mediante cromatografía de gases, es superior al 98,5%.

El biodiesel obtenido en el ejemplo 1 y 2 se caracteriza para determinar sus propiedades más relevantes y evaluar las diferencias producidas en función del agente de lavado. En la tabla 2 se recogen los resultados de los análisis para el biodiesel procedente del aceite de colza.



**Tabla 2**

	Propiedades	Método	Limites		Agua	Disolución cítrica
			Min.	Max.		
5	Contenido en Éster (% peso)	EN14103	96.5		>98,5	>98,5
	Acidez(mg KOH/g)	EN14104		0.5	0.13	0.18
	Índice de Yodo(gI <sub>2</sub> /100g)	EN14111		120 <sup>a</sup>	113	114
	POFF (°C)	EN 116	-10 <sup>b</sup>	0	-13	-13
10	Estabilidad a la oxidación (h)	EN14112	6.0		4.6	8.1
	Viscosidad (cSt)	ENISO 3104	3.5	5.0	4.7	4.6

<sup>a</sup>Modificado por el RD 61/2006, siendo el límite máximo en España 140

<sup>b</sup>En función de clima y país. En España se exige un máximo de 0°C en verano (1 de abril a 30 de septiembre) y de -10 °C en invierno (1 de octubre a 31 de Marzo)

15

20

25

Como puede observarse en la tabla 2, cuando el lavado se realiza con una disolución cítrica, la muestra de biodiesel de aceite de colza aumenta su estabilidad, encontrándose por encima de las 6 horas fijadas por la norma EN14214. Concretamente, el lavado con agua resulta en una estabilidad a la oxidación de 4,6 horas frente a 8,1 horas si el lavado se realizara con una disolución cítrica. El resto de las propiedades del biocombustible permanecen constantes a excepción de la viscosidad y la acidez que sufren ligeras modificaciones resultantes del lavado cítrica, aunque sus valores están dentro de los límites especificados por la norma EN14214.

### Ejemplo 3

30

En el ejemplo 3 la reacción de transesterificación transcurre de forma análoga que en los ejemplos 1 y 2, salvo que la etapa de lavado, tanto con agua como con disolución cítrica, se realiza en tanque agitado en vez de en columna.

35

Ejemplo 4

En este ejemplo se muestra la influencia del agente de lavado sobre la estabilidad a la oxidación del biodiesel en presencia de un metal (Cobre). Las muestras usadas para llevar a cabo el análisis de la estabilidad de oxidación son las mencionadas en los ejemplos 1 y 2 (biodiesel de aceite de colza lavado con agua y con una disolución cítrica, respectivamente). Se añadieron al biodiesel trazas de cobre (67 ppm) para su análisis en el equipo Rancimat. Los resultados de los análisis efectuados en presencia y en ausencia de cobre se recogen en la tabla siguiente:

**Tabla 3**

Biodiesel de aceite de colza	Sin cobre	Con cobre (67 ppm)
Lavado con agua	4.6 horas	2.0 horas
Lavado con disolución cítrica al 2%	8.1 horas	7.9 horas

Como se puede apreciar la tabla 3, el lavado con disolución cítrica comparado con el lavado con agua, resulta en una inhibición del efecto catalítico sobre la oxidación del biodiesel; debido al carácter quelante del ácido cítrico.

La metodología descrita en los ejemplos 1 y 2 para el biodiesel de aceite de colza se repitió empleando como materia prima aceite de soja, aceite de palma y aceite de girasol alto oleico dando lugar a biodiesel con las siguientes propiedades.

Tabla 4

		AGENTE DE LAVADO										
5			Agua destilada					Disolución Cítrica				
	Propiedad	Método	Límites		Soja	Colza	Girasol	Palma	Soja	Colza	Girasol	Palma
			Min.	Max.								
10	Contenido en Éster (wt. %)	EN 14103	96.5		> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	> 97	> 97
	Acidez (mg KOH/g)	EN 14104		0.5	0.16	0.13	0.14	0.15	0.34	0.18	0.21	0.20
	Índice de Yodo (gI <sub>2</sub> /100g)	EN 14111		120 <sup>a</sup>	130	113	87	51	130	114	87	51
	POFF °C	EN 116	-10 <sup>b</sup>	0	-4	-13	-4	14	-4	-13	-4	14
	Estabilidad Oxidación (h)	EN 14112	6.0		2.9	4.6	5.1	8.1	6.0	8.1	14.4	24.5
15	Viscosidad (cSt)	EN ISO 3104	3.5	5.0	4.8	4.7	4.8	4.9	4.8	4.6	4.9	4.9

<sup>a</sup>Modificado por el RD 61/2006, siendo el límite máximo en España 140

<sup>b</sup>En función de clima y país. En España se exige un máximo de 0°C en verano (1 de abril a 30 de septiembre) y de -10 °C en invierno (1 de octubre a 31 de Marzo)

De forma análoga al caso descrito en los ejemplos 1 y 2 la estabilidad a la oxidación de los metilésteres obtenidos a partir de aceite de soja, colza, palma y girasol alto oleico se incrementa como resultado del uso de la disolución cítrica en el proceso de lavado del biodiesel. Además, el resto de propiedades especificadas por la normativa UNE EN 14214 no se ven alteradas de forma significativa.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos obtenidos por transesterificación catalítica de aceites vegetales y/o grasas animales con alcoholes de bajo peso molecular para uso como combustible según la norma EN14214/2003, caracterizado porque el lavado se realiza con disolución acidulada con ácido cítrico de concentración comprendida entre 0,5-3% y no es necesario
- 10 añadir antioxidantes.
2. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 1, donde la concentración de ácido cítrico es del 2%.
- 15 3. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 1, donde el lavado se realiza a una temperatura entre 25 y 50°C.
- 20 4. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 1, donde el lavado se puede realizar en tanque agitado o en columna.
- 25 5. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicación 3, donde el lavado se realiza en columna en contracorriente o en paralelo.
- 30 6. Procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos, según reivindicaciones 1 a 3, donde el lavado se realiza en columna utilizando un volumen de disolución cítrica de lavado de 0,75 veces el volumen inicial.

30

35

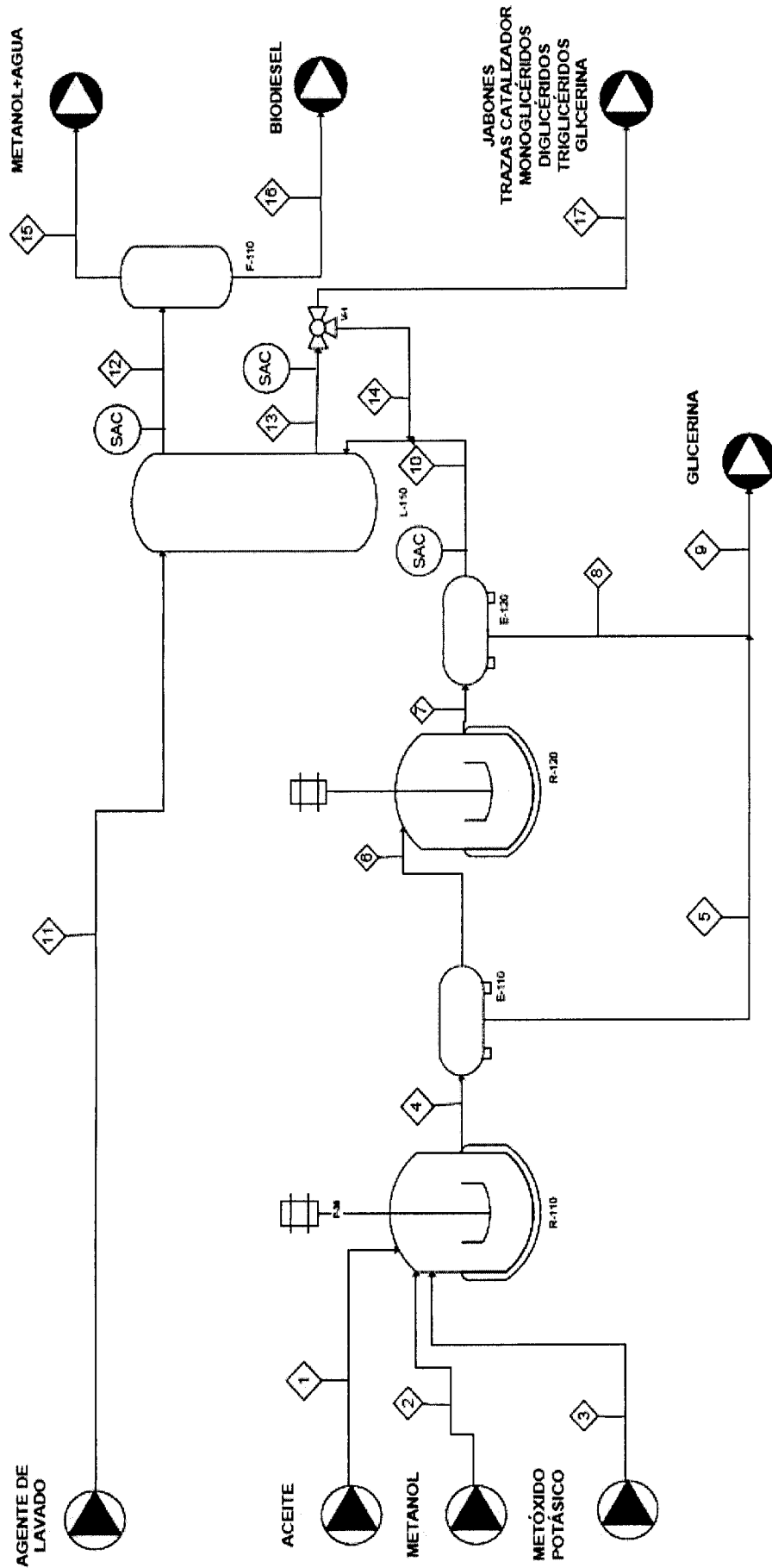


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso con lavado en columna en contracorriente

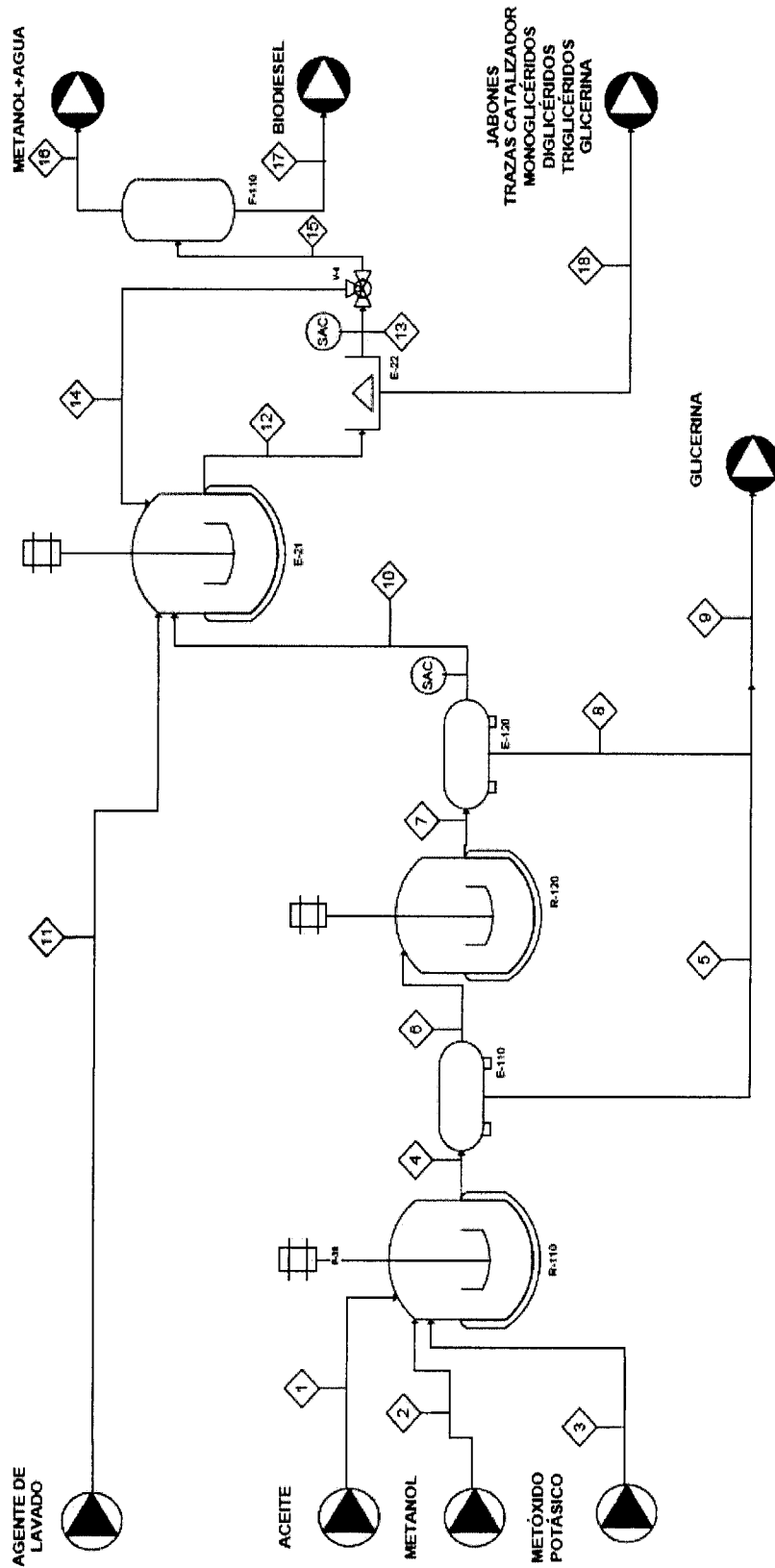


Figura 2: Diagrama de flujo del proceso con lavado en tanque



- ②1 N.º solicitud: 201201085  
②2 Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2012  
③2 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	L. CANOIRA, et al. 11.06.2009, "Fatty acid methyl esters (FAMES) from castor oil: Production process assessment and synergistic effects in its properties", Renewable Energy 35 (2010) 208-217, resumen y punto 2.3.	1,2,5-9
Y		3-4
X	P. CASTRO, et al. 2007, "Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú", Soluciones Prácticas – ITDG, ISBN N° 978-9972-47-139-0, [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/Biocomustibles/Otros/Proceso%20de%20Produccion%20de%20Biodiesel%20(Modelo%20de%20Peru).pdf">http://www.olade.org/sites/default/files/CIDA/Biocomustibles/Otros/Proceso%20de%20Produccion%20de%20Biodiesel%20(Modelo%20de%20Peru).pdf</a> >, punto 5.1.3.	1,2,5-9
Y		3-4
X	A. RIBEIRO, et al. "Influence of Free Fatty Acid Content in Biodiesel Production on Non-Edible Oils", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14980/1/INFLUENCE%20OF%20FREE%20FATTY%20ACID%20CONTENT%20IN%20BIODIESEL%20PRODUCTION%20ON%20NON-EDIBLE%20OILS.pdf">http://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/14980/1/INFLUENCE%20OF%20FREE%20FATTY%20ACID%20CONTENT%20IN%20BIODIESEL%20PRODUCTION%20ON%20NON-EDIBLE%20OILS.pdf</a> >, punto "Experimental Procedure" y fig. 2.	1,2,5-9
Y		3-4
X	J.R. RODRÍGUEZ "Producción y evaluación de biodiésel a partir de aceite de girasol (Heliantus annuus) de desecho del comedor estudiantil de Zamorano.", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/779/1/T2307.pdf">http://bdigital.zamorano.edu/bitstream/11036/779/1/T2307.pdf</a> >, apartado 3.4.4.	1,2,5-9
Y		3-4
X	E. A. BARRIGA "Diseño del Módulo de Transesterificación de una Planta Piloto para Producción de Biodiésel a partir de Aceites Usados de Cocina", [en línea] [recuperado el 27.02.2014]. Recuperado de Internet: <URL: <a href="http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/1021/BARRIGA_MORENO_EDUARDO_TRANSESTERIFICACION_BIODIESEL_ ACEITES.pdf?sequence=1">http://tesis.pucp.edu.pe/repositorio/bitstream/handle/123456789/1021/BARRIGA_MORENO_EDUARDO_TRANSESTERIFICACION_BIODIESEL_ ACEITES.pdf?sequence=1</a> >, apartado 2.1.3.	1,2,5-9
Y		3-4

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
29.01.2014

Examinador  
I. González Balseyro

Página  
1/5



- ②① N.º solicitud: 201201085  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 30.10.2012  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	WO 2008091944 A2 (BEST EN INC et al.) 31.07.2008, párrafos [0095-0096].	3-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe  
29.01.2014

Examinador  
I. González Balseyro

Página  
2/5



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B01J14/00** (2006.01)**C07C67/02** (2006.01)**C10L1/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C11C, B01J, C10L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2014

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 3-4

**SI**

Reivindicaciones 1, 2, 5-9

**NO****Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones

**SI**

Reivindicaciones 1-9

**NO**

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	L. CANOIRA, et al.	11.06.2009
D02	P. CASTRO, et al. 2007, "Opciones para la producción y uso del biodiésel en el Perú", Soluciones Prácticas – ITDG, ISBN N° 978-9972-47-139-0	2007
D03	A. RIBEIRO, et al. "Influence of Free Fatty Acid Content in Biodiesel Production on Non-Edible Oils".	12.09.2011
D04	J.R. RODRÍGUEZ "Producción y evaluación de biodiesel a partir de aceite de girasol ( <i>Heliantus annuus</i> ) de desecho del comedor estudiantil de Zamorano."	dic 2006
D05	E. A. BARRIGA "Diseño del Módulo de Transesterificación de una Planta Piloto para Producción de Biodiesel a partir de Aceites Usados de Cocina".	sep 2011
D06	WO 2008091944 A2 (BEST EN INC et al.)	31.07.2008

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención es un procedimiento de purificación de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante lavado con una disolución acidulada.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de ésteres alcohólicos de ácidos grasos mediante transesterificación de aceite de ricino donde dicho éster es purificado mediante un lavado con una solución de ácido cítrico al 1% en peso o bien utilizando un adsorbente. (Ver resumen y punto 2.3).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales o grasas animales donde el biodiesel obtenido es sometido a un lavado con agua acidulada con ácido cítrico o ácido fosfórico. (Ver punto 5.1.3.).

El documento D03 divulga un proceso de obtención de biodiesel a partir de grasa animal o de aceite usado manteniendo agitación y una temperatura de 60°C durante la reacción, donde el biodiesel obtenido se purifica con un lavado con una solución de ácido cítrico al 0,4%. (Ver punto "Experimental Procedure" y fig. 2).

El documento D04 divulga procesos de obtención de biodiesel a partir de aceite de desecho y a partir de aceite nuevo donde el biodiesel producto es lavado con una solución de ácido cítrico al 0,05%. (Ver apartado 3.4.4.).

El documento D05 divulga un procedimiento de obtención de biodiesel a partir de aceite usado teniendo lugar la reacción de transesterificación a 60°C con una relación aceite / metanol de 1:6, donde el biodiesel obtenido es lavado con agua acidulada, bien con ácido fosfórico, bien con ácido cítrico, para la eliminación de impurezas. (Ver apartado 2.1.3.).

Por tanto, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-2, 5-9 de la solicitud no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01-D05. (Art. 6.1 LP).

Respecto a las reivindicaciones 3 y 4, aunque los documentos D01-D05 no divulgan explícitamente el equipo en el que se lleva a cabo el lavado del biodiesel, reconociéndose por lo tanto novedad, se considera que carece de actividad inventiva ya que resulta de una selección arbitraria dentro de los posibles equipos para llevar a cabo dicha operación, los cuales son conocidos en el estado de la técnica (ver párrafos [0095-0096] del documento D06 del IET), por lo que sería evidente para un experto en la materia la utilización de una columna o un tanque para llevar a cabo el lavado del biodiesel en cualquiera de los procesos divulgados en los documento D01 a D05 obteniéndose así el objeto de las reivindicaciones 3 y 4 de la invención.

En vista de lo anterior, las reivindicaciones dependientes 3 y 4 carecen de actividad inventiva según lo establecido en el Artículo 8.1 de la Ley de Patentes.

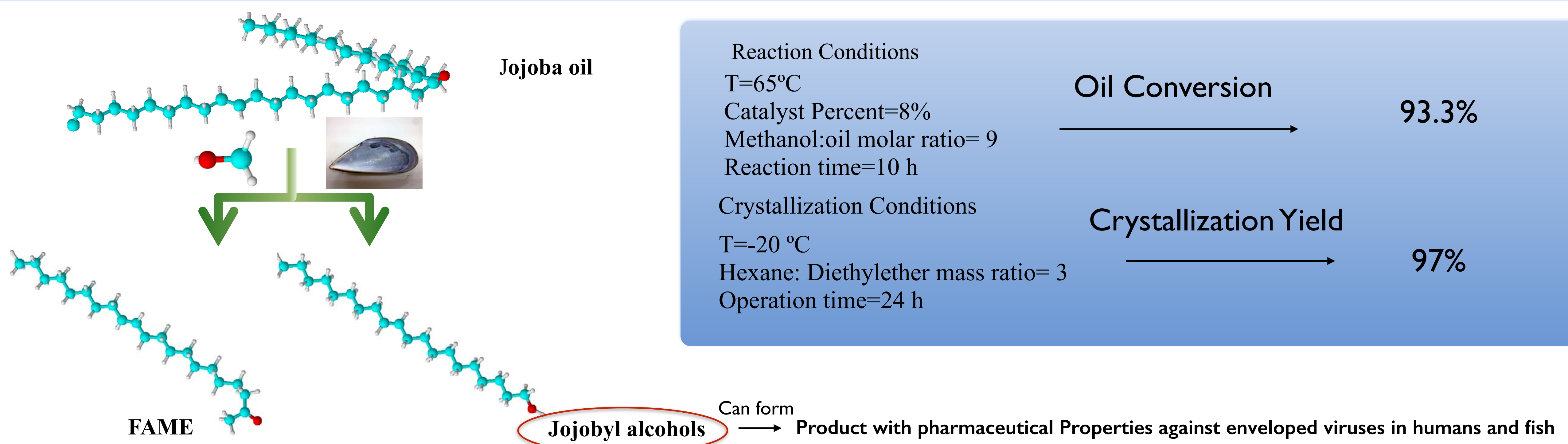
**CONGRESOS**



## Abstract

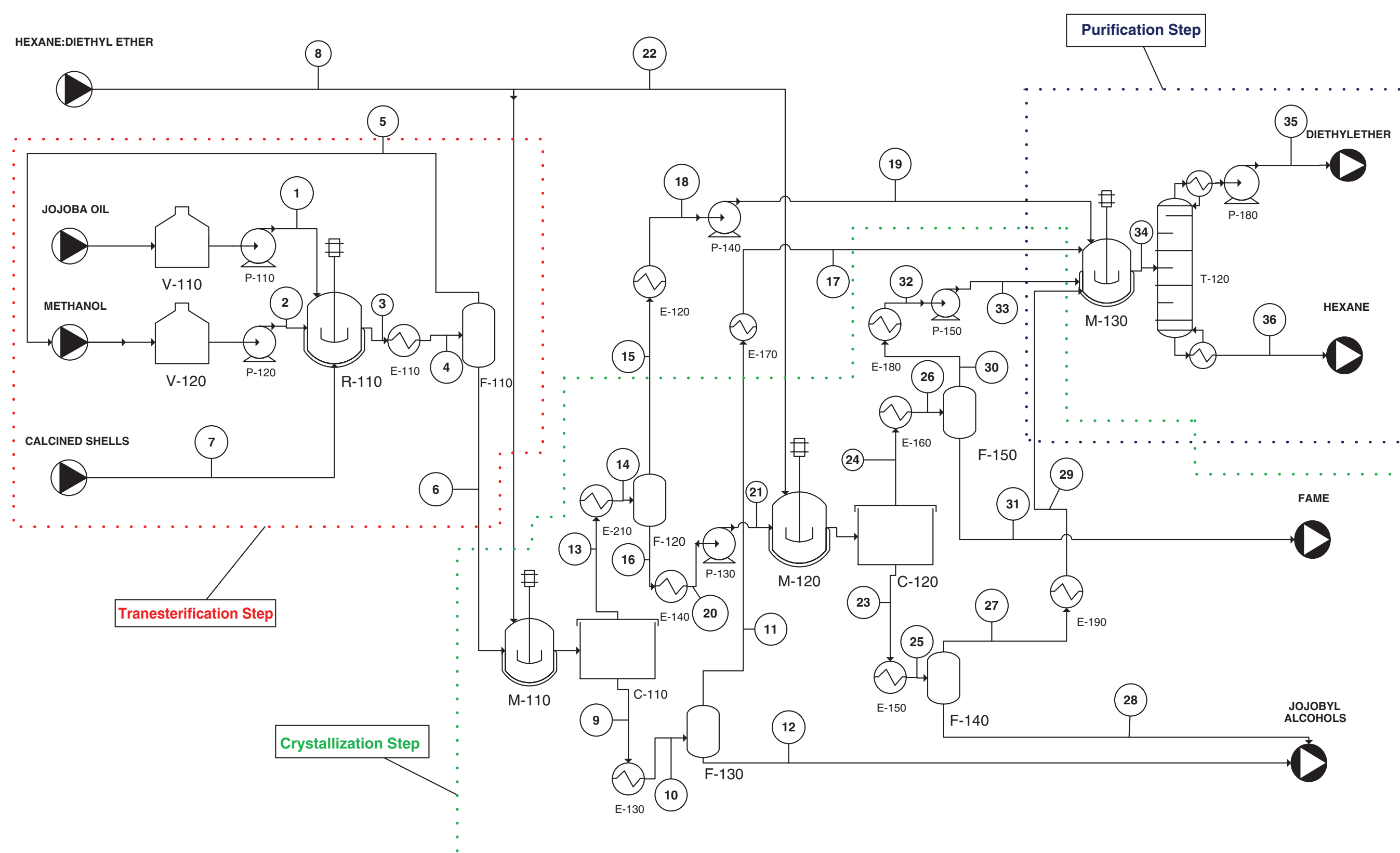
In this work the concept of biorefinery is focused on the use of jojoba oil together with a catalyst produced from waste derived from the fish industry to obtain **jojobyl alcohols as a main product and fatty acid methyl ester (FAME) as co-product**. The overall process is divided into three steps: **transesterification step, crystallization step, and purification step**. For the study of this process, two different simulation softwares were used to run the mass and energy balances. In addition, the main properties of transesterified jojoba oil, jojobyl alcohols, and FAME were also determined. On one hand, the jojobyl alcohols (11-eicosenol, 13-docosenol, and 15-tetracosenol), which are obtained through two-step crystallizations, have many pharmaceutical applications and a high added value as a main product. From these results, it is concluded that the FAME obtained as a co-product during the process is not suitable to be sold as biodiesel, but it **might be used in the biorefinery to produce electricity**, making the overall process energy more efficient.

## Results



## KINETIC MODEL

$$\frac{dx_A}{dt} = \frac{3.302 \times 10^{-7} \cdot g_{cat}^0 \cdot C_{M,0}^{0.89} \cdot T^0 \cdot (1 + 59.7 \cdot x_A^{0.23}) \cdot 7292.02 \cdot e^{\left(-\frac{13518}{R \cdot T}\right)}}{3.302 \times 10^{-7} \cdot g_{cat}^0 \cdot C_{M,0}^{0.89} \cdot T^0 \cdot (1 + 59.7 \cdot x_A^{0.23}) + 7292.02 \cdot e^{\left(-\frac{13518}{R \cdot T}\right)}} \cdot (1 - x_A)$$



Property	Transesterified Jojoba	Jojobyl alcohols	FAME	EU Standard EN14214
Viscosity (cSt)	13.9	25.1	7.5	3.50 - 5.00
Water Content (%)	0.03	0.03	0.03	Max 0.05
Iodine Value	80	78.8	74.7	Max. 120
Density at 15°C(g/cm3)	0.8654	0.8362	-	Min 0.86-Max 0.90
Oxidation Stability (h)	2	-	3.1	Min 8
Flash Point (°C)	120	-	-	Min. 120
CFPP (°C)	7	>25	-5	Summer ≤ 0 Winter ≤ -10
Acid Value (mg/g)	0.2	0.2	0.01	Max. 0.5

FAME does not fulfill UNE EN 14214  
↓  
HOWEVER  
Energy production for the biorefinery

## Conclusions

- ▶ Jojobyl alcohols can be used to form a mixture with pharmaceutical properties against enveloped viruses which make this product highly valuable.
- ▶ FAME is obtained as a co-product and it can be used to produce energy in the plant making this process more efficient and environmentally friendly.
- ▶ According to the simulation, from 5000 t/year of jojoba oil, 2300 t/year of jojobyl alcohols as a main product and 2700 t/year of FAME as a co-product are obtained.
- ▶ Some properties of the transesterified jojoba oil, the jojobyl alcohols, and the FAME were measured and compared to the EU 14214 Standard. It has been concluded that FAME cannot be used as biodiesel but nevertheless it can generate energy for the biorefinery.





# Jojoba Oil Biorefinery using a green catalyst: Feasibility study and economical assessment

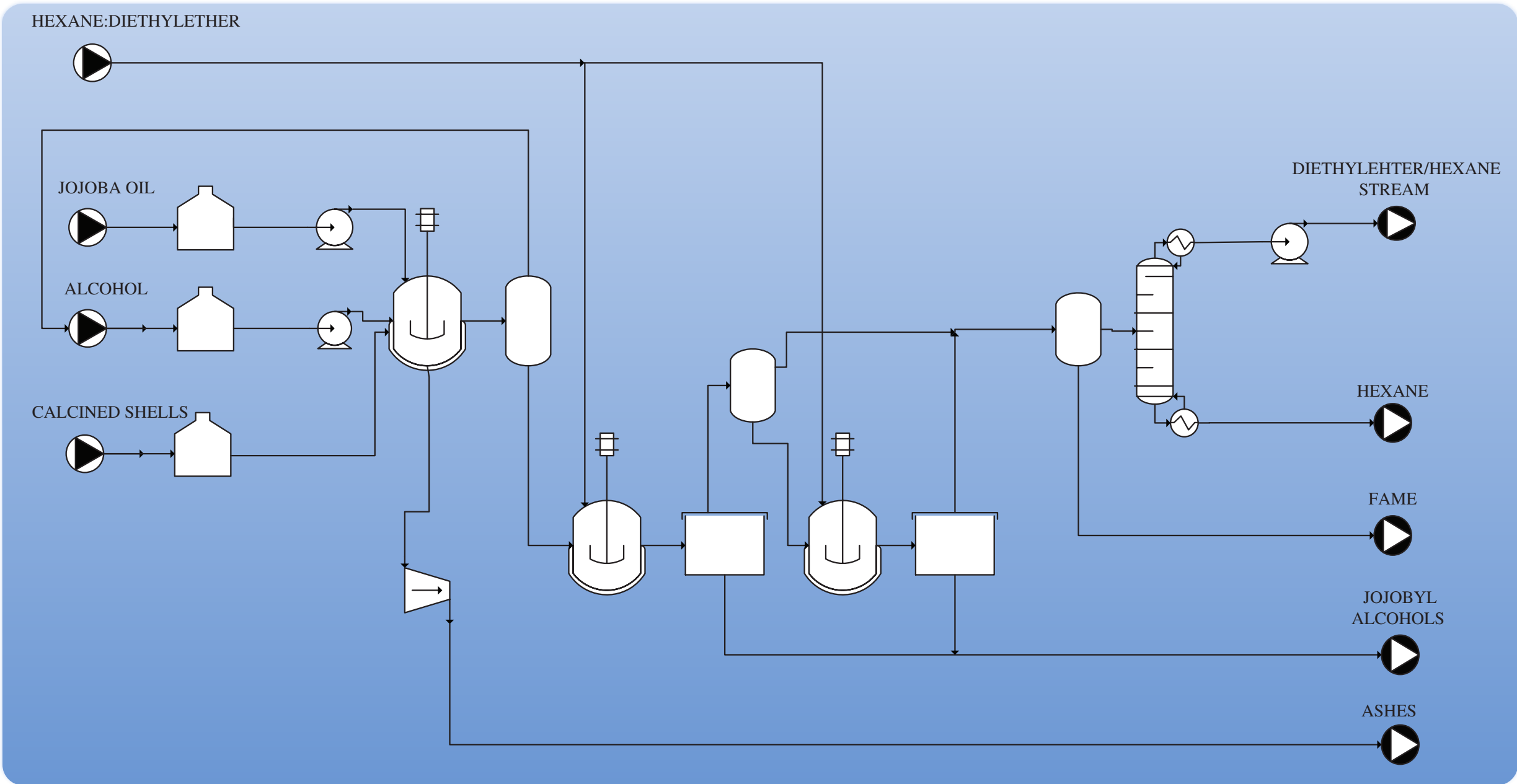
Marcos Sánchez<sup>a</sup>, Jorge M. Marchetti<sup>b</sup>, Nouredin El Boulifi<sup>a</sup>, Mercedes Martínez<sup>a</sup>, José Aracil<sup>a</sup>  
Universidad Complutense de Madrid<sup>a</sup>, Norwegian University of Life Sciences<sup>b</sup>



## Abstract

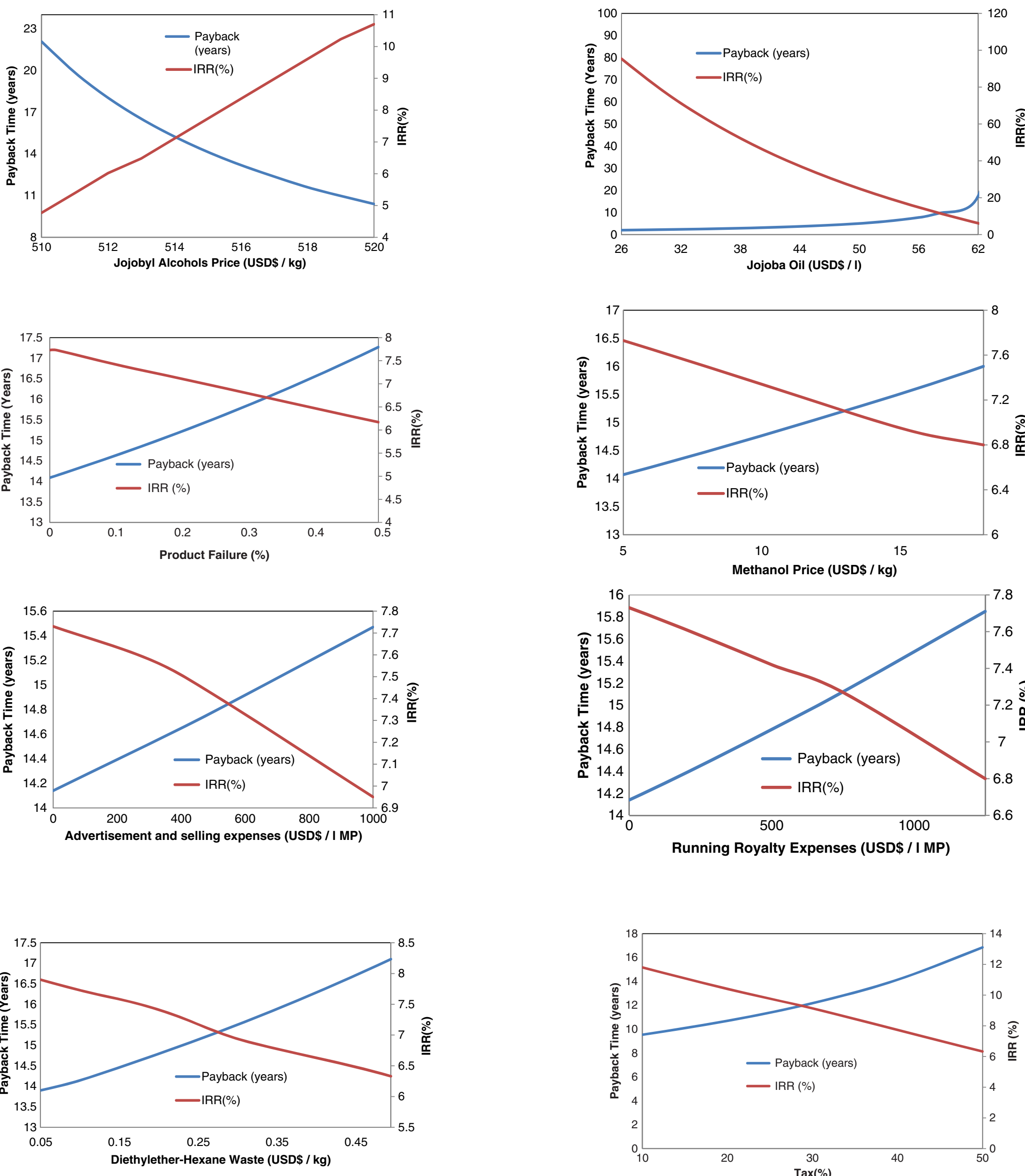
In this work, the study of market and economic variables for a jojoba oil biorefinery is conducted. **The raw materials used in this process were jojoba oil, methanol, a green catalyst derived from the fish industry, hexane, and diethylether.** The products obtained in this process are jojobyl alcohols, which have pharmaceutical applications, and the fatty acid metyl esters (FAME) which are used to generate energy in the plant. The economic sensitivity analysis was performed for the **internal rate of return (IRR) and payback time** when the prices of jojobyl alcohols, jojoba oil, management and treatment of the diethylether:hexane stream, and methanol vary in fixed ranges. In addition, the influences of the product failure, tax percentage, advertisement and selling expenses, and the royalties over the economy of the process were also studied. The variables which have the most impact on the economy of the process were the jojobyl alcohol and jojoba oil price; small modifications in these variables result in relevant changes in the economy of the biorefinery. However, the price of the methanol is not significant for the profitability of the plant because **85% of the excess alcohol used in the transesterification step is recycled.**

## Results



Variable	Minimum	Standard	Maximun
Jojobyl Alcohols (\$/kg)	510	515	520
Jojoba Oil (\$/L)	26	26	62
Diethylether Treatment (\$/kg)	0.05	0.1	0.5
Methanol (\$/kg)	5	5.53	18
Product Failure (%)	0	0.01	0.05
Tax (%)	10	40	50
Advertisement and selling expenses (\$/L MP)	0	0	1000
Royalties (\$/ L MP)	0	0	1250

### Sensivity analysis



Payback time= 6.8 years

Variable	Optimum
Jojobyl Alcohols (\$/kg)	520
Jojoba Oil (\$/l)	26
Diethylether Treatment (\$/kg)	0.05
Methanol (\$/kg)	5
Product Failure (%)	0
Tax (%)	10
Advertisement and selling expenses (\$/l MP)	0
Royalties (\$/ l MP)	0

MP= Main Product

Internal rate of return= 17.3%

## Conclusions

- ▶ The variables which have the highest impact on the process are the jojobyl alcohols and the jojoba oil prices
- ▶ The variable which has the lowest impact on the economy of the biorefinery is the price of methanol because the 85% of the initial methanol is recycled at the beginning of the process
- ▶ At optimal conditions the payback time is 6.8 years, the IRR is 17.3%, and the net present value (NPV) is \$217.500.000, ergo the biorefinery would be perfectly viable.